

機関番号：37116

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20590621

研究課題名（和文） 工業用ナノ粒子の作業環境評価法の開発

研究課題名（英文） Development of Evaluating Method for Airborne Manufactured-Nanomaterials in Work Environment

研究代表者

明星 敏彦 （MYOJO TOSHIHIKO）

産業医科大学・産業生態科学研究所・教授

研究者番号：00209959

研究成果の概要（和文）：

ナノマテリアルは工業用材料として多くのメリットがあるが、リスクもある。安全なナノマテリアルの製造・取扱いには曝露評価を含むリスク評価が必要である。炭素系ナノマテリアルの曝露評価を行うため、エアロゾル用の炭素モニターを用いて数種類の多層カーボンナノチューブ（MWCNT）、単層カーボンナノチューブ（SWCNT）、大気じん粒子などを分析した。これらの試料の量を炭素モニターの示す元素状炭素（EC）の量から求めた。曝露評価には、まず環境中の吸入性粉じんをシウタスカスケードインパクトでサンプリングし、粉じん粒子を 2.5 μm から 0.25 μm までの 5 段階の粒径に分離捕集し、これを炭素モニターで分析する。この方法を実験室および実際の MWCNT 取扱い作業環境で捕集された試料について応用したところ、MWCNT は容易に凝集し絡まる性質から 1.0 μm 以上に多く存在し、一方 EC を含む大気じんは 0.25 μm 以下に多く存在することがわかった。本方法を基に試料に含まれる EC を MWCNT、その他の炭素に分離する手順をフローチャートとして提案した。

研究成果の概要（英文）：

Nanomaterials such as carbon nanotubes and fullerenes have many beneficial characteristics as industrial materials, but also have risk on exposure to these nanomaterials. For safe production and handling of these nanomaterials, it is important to conduct a risk assessment that includes hazard assessment and exposure assessment. As part of the exposure assessment, we conducted experiments to qualify and quantify carbonaceous nanomaterials using an aerosol carbon analyzer. Several types of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and other carbonaceous nanomaterials, such as single-walled carbon nanotubes (SWCNT), and ambient particulate matter were analyzed by this method on the basis of the elemental carbon (EC) concentration. Respirable dust is sampled using a Sioutas cascade impactor (SCI) for a certain volume of workplace air. The SCI can collect size-segregated particles having 5 kinds of aerodynamic diameters. EC in sampled particles are determined by the carbon analysis. The validity of this method was also confirmed by data of real work environment.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：社会医学・衛生学

キーワード：産業衛生

1. 研究開始当初の背景

物質はナノメートルサイズになると、特有の電氣的性質、光學的性質が発現する。この性質を利用して、産業界では化粧品やLSI用ポリマ、ディスプレイ材料などの電子材料への実用化が進んでおり、その生産量、使用量が増加すると予測されている。径または太さが0.1マイクロメートル以下のいわゆるナノマテリアルを含む製品の開発、製造、使用、廃棄の過程において、粉じん粒子（ナノ粒子）が空気中に飛散し、浮遊する可能性があるが、現在、このナノ粒子の環境中での計測に関する研究はほとんどない。

ナノ粒子の生体影響研究の結果から、ミクロンサイズの粒子に比較して肺への影響が重篤であるという報告が引き金となって、ミクロンサイズの粒子とは異なる体内動態、すなわち吸入されたナノ粒子が、脳や血管内へ移行する事実が指摘され、単に標的臓器である肺だけでなく全身における生体影響が懸念されている。ナノマテリアルが大量生産、使用に至る前にリスク評価、リスク管理をしておかなければ、最悪の場合、石綿のように使用後に重篤な健康被害を与える悲劇を繰り返す危険性がある。

特に、ナノ粒子の中でもカーボンナノチューブ（以下CNT）の製造はすでに始まっており、これらを取り扱う過程で一部がエアロゾルとなる可能性も考えられる。CNTは製造方法や構造から多くの種類があるが、大きくは単層のCNT（SWCNT）と多層のCNT（MWCNT）に分けられる。繊維状物質であり、アスベストとの類似性もあり、健康影響が心配されている。

研究開発や製造などCNTを取り扱う作業環境で、粉じんとなったCNTの環境測定や工学的対策を行う場合、CNTに特化した測定方法が必要である。これらの環境ではフォークリフトなどナノサイズの炭素粒子の発生源が他にも存在しており、粉じんの濃度、炭素の濃度では他の由来の粉じんと区別ができない。したがって、CNTと他の粉じんとを区別できる指標が必要である。

2. 研究の目的

ナノ粒子の中でもCNTについて、粉じんとなった場合にこれを特定し、共存する他の粉じんと区別することに役立つ物理化学的特性を抽出する。CNTは単層・多層だけでなく、製造方法や精製方法によって不純物の種類や量も異なっている。環境中には他にも炭素を含む物質は多い。本研究では以下のような点について明らかにする。

(1) CNTの収集と標準サンプルの作成

(2) CNTの元素状炭素の同定と定量

(3) CNTに含まれる金属成分の定性・定量分析

(4) CNT試料の気中への分散と捕集

(5) 各CNTの有効な同定指標の決定

3. 研究の方法

CNTは単層・多層だけでなく、製造方法や精製方法によって特性が異なっている。CNTについて、以下のような物理化学的特性について研究した。

(1) CNTの収集と標準サンプルの作成

SWCNT、MWCNT、カーボンブラックやディーゼル排ガスなど似た性質をもつ試料を収集し、これらのサンプルをフィルタ上に分散捕集した標準試料を作成した。分散法は(Ono-Ogasawara ら 2008)に示した。2種類の石英繊維ろ紙（2500 QAT-UP, PALL, NY, USA）または(Quartz Filters QM-A, Whatman, Kent, UK)を使用した。

(2) CNTの元素状炭素の同定

米国NIOSHのディーゼル排ガスなどに含まれる元素状炭素（EC）の分析法である5040法を基にCNTを分析し、その定性、分別定量の可能性について検討した。作業環境中や一般環境中の粒子に含まれる炭素成分を測定する装置（炭素モニター）が市販されている(Birchら 1998, Chowら 1993)。本研究では炭素モニター（Thermal/optical carbon monitor, Sunset Laboratory Inc., OR, USA）を用い、大気粒子中の炭素分析で用いられるIMPROVE法（Chowら 1993）に準拠した昇温と炉の雰囲気制御プログラム（以下プロトコル）を用いてMWCNTの測定を行った。無酸素の条件では有機性炭素（OC）が、酸素共存下では元素状炭素（EC）が定量できる。また、加熱温度が異なれば異なる成分が揮発あるいは燃焼するため適切な加熱温度を選定することにより、空気中に存在するMWCNTを他のECと分別して定量することを試みた。

(3) CNTに含まれる金属成分の定性・定量分析

CNTは生成時に触媒として遷移金属、鉄ないしニッケルを用いる。これが製品にも含まれる。ここでは各CNTに含まれる金属の影響を検討した。曝露の測定において、製品から採取される試料と環境に浮遊する粒子を捕集した試料では炭素モニターの測定結果がしばしば異なっていた。これは工程でCNTに同伴する金属の影響が大きいと思われる。そこで遷移金属標準液を直接CNT試料に添加して炭素モニターによる測定を行い、その違いを調べることが、曝露測定では重要と考えた。鉄、ニッケル、マンガンの標準溶液（原子吸光用標準液、ナカライテスク、京都）を使用した。懸濁したMWCNT10 μ L（MWCNT約25 μ g）を石英ろ紙に

滴下し、乾燥させる。さらに、その上に等量10 μ Lの標準溶液を滴下し、乾燥させたものを炭素モニターで分析を行った。

(4) CNT試料の気中への分散と捕集

CNTの単なる形態観察ではなく、塊からの繊維状物質の分離しやすさについて検討した。CNTの塊に機械的な刺激を加えた場合に分離される粒子を電子顕微鏡で観察した。またこれをサンプリング装置(シウタスカステードインパクト:以下SCI)で粒径別に捕集した。SCIは2.5, 1.0, 0.5, 0.25, <0.25 μ mの5段に粒径別に粒子を分離することが可能である。SCIはスリット型インパクトであり、粒子は捕集板に20mmの直線状に沈着する。

(5) 各CNTの有効な同定指標の決定

以上で得られたCNTの炭素分析、金属分析、形態解析の結果を比較し、適当な同定方法を決定する。

4. 研究成果

(1)CNTの収集と標準サンプルの作成

SWCNT、MWCNT、カーボンブラックやディーゼル排ガスなど元素状炭素を含む試料を石英フィルタ上に分散・捕集した標準試料を作成した。これらを(2)以下の測定法の評価に使用した。

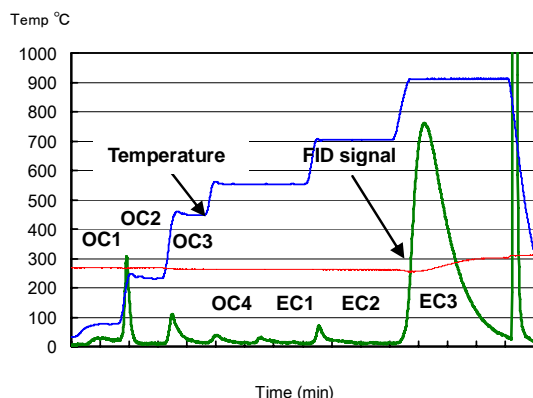


図1 MWCNT (Sigma-Aldrich 659258) のサーモグラム

(2)CNTの元素状炭素の同定

MWCNTを含まない一般的な試料では、無酸素雰囲気下でOC1からOC4でOCが測定され、一部のOCが炭化してECとなる。熱分解して生成するECと、試料粒子中にもともと含まれるECは通常の大気試料では主としてEC1(550 $^{\circ}$ C)とEC2(700 $^{\circ}$ C)として観察されるが、MWCNTでは大部分がEC3(920 $^{\circ}$ C)として測定された。そこでEC3に注目することで、空気中のMWCNTを含む粒子を定量した。図1はMWCNT

(Sigma-Aldrich 659258)のサーモグラムの一例で、信号のほとんどがEC3に出現していることがわかる。

(3) CNTに含まれる金属成分の定性・定量分析

なにも添加しなかった場合には920 $^{\circ}$ CのEC3でもMWCNTの一部は燃え残っていた。しかし、10ppmの鉄標準溶液を10 μ L添加した場合にはMWCNTの燃え残りは無かった。また100ppmの鉄標準溶液を10 μ L添加した場合にはMWCNTの燃え残りは無かったが、一部のMWCNTは700 $^{\circ}$ CのEC2でも燃焼していた。MWCNTは原料からいろいろな工程を経て表面に金属が付着する可能性がある。このため炭素モニターで試料を分析する場合、原料と比べより低温でも燃焼する。使用する石英フィルタの純度によって燃焼のパターンが少し異なることも同様の原因と考える。

(4) CNT試料の気中への分散と捕集

①CNT試料の電子顕微鏡観察

電子顕微鏡観察はナノマテリアルのキャラクターゼーションにおいて不可欠な項目である。SEM (Hitachi S-4500)による形態観察から、SWCNT試料では粒子は繊維状に見えない。MWCNT (Sigma-Aldrich 659258)では繊維状を示し、試料の分散は容易に見えた。

②CNT試料の気中への分散と捕集

MWCNT (Sigma-Aldrich 659258)をエアロゾル化させて、環境中に浮遊するMWCNTの代替とした。これをフィルタに捕集し、炭素モニターで分析する試料とした。エタノールに分散したMWCNTを500mLのガラス瓶の中でガラスビーズに振りかけて混合し、そのまま乾燥した。これを震盪器に載せ、清浄空気を吸引することで、ガラスビーズが流動してMWCNTを発じんさせた。捕集に用いたSCIの捕集板のフィルタを1.5x1cmまたは1x1cmにフィルタを打ち抜き、炭素モニターで直接分析した。

(5) 各CNTの有効な同定指標の決定

SCIを用い、(4)に示すように一定量の作業環境中の空気を吸引して、粒子を捕集した。この粒子中に含まれるMWCNTを(2)の炭素モニターを用いて分析した。粒径別に得られたMWCNTを高温で燃焼するECを指標として定量する方法の妥当性を検討した。

①MWCNT 模擬エアロゾルのSCIによる捕集と回収率の測定

銀メンブレンフィルター(孔径5 μ m)を捕集板として、その上に沈着したMWCNTの粒子のSEM写真を図2に示す。石英繊維フィルタに捕集されたMWCNTもほぼ同様の形態である

が、石英繊維の上に CNT 繊維があり、識別が困難であるため、ここでは銀メンブランフィルターで捕集した写真を示す。A と B 段ではインパクタの分離径(空気力学径 $2.5\mu\text{m}$ 以上、 $2.5-1.0\mu\text{m}$) に比べかなり大きな凝集体が観察されたが、この MWCNT は分散性がよいため、C と D 段 ($1.0-0.5\mu\text{m}$, $0.5-0.25\mu\text{m}$) ではほぼ単一の粒子が観察された。

炭素モニターでの分析から EC3 の値は EC2 の 4 倍から 11 倍あり、MWCNT はほとんどが EC3 で観察された。流入した MWCNT の 60% が A 段に捕集され、凝集体の割合が多いことがわかった。

以上から、次のことが明らかとなった。MWCNT は繊維状であり SCI のスリットを通過することが可能であるため、比較的長繊維も下段に移行する。SCI の上段には繊維が絡まってまとまった粒子になっているものや枝分かれのあるものが捕集され、下段には枝分かれの無いものや単繊維が捕集される傾向があった。

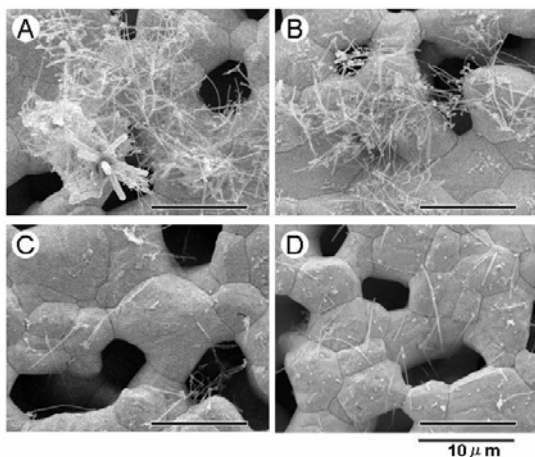


図 2 SCI の各段に捕集された MWCNT (Sigma-Aldrich 659258) の SEM 画像

②作業環境および一般環境のエアロゾル

国内のある CNT 製造取扱い工場で計測した MWCNT 取扱い作業のデータについて妨害となるバックグラウンドの成分と分離分析が可能であるかに注目して以下検討した。

粒径別の EC3 の割合

SCI で捕集した異なる環境中の粒子について各段に含まれる EC3 の割合を図 3 に示す。MWCNT 取扱い工場において装置のメンテナンス作業、袋詰め作業の密閉化ありと密閉化なしについて、それぞれ作業ありと作業なしの試料である。MWCNT の発生源のある職場ではミクロンサイズの粒子に EC3 が多く含まれる。工場内では凝集した MWCNT 粒子が顕著であるが、 $0.25\mu\text{m}$ 以下の粒子においても EC3 が計測されていることから、単繊維の MWCNT も存在すると思われる。作業の有無に関わらず、MWCNT 取扱い職場では $1\mu\text{m}$ 以上の粒子に含

れる EC3 は全体の 50% を超えた。密閉化を図っている作業場においても、作業時には大粒径粒子の EC3 の割合が増加した。最も高濃度であった装置のメンテナンス時には EC3 の 70% は A 段で観察された。

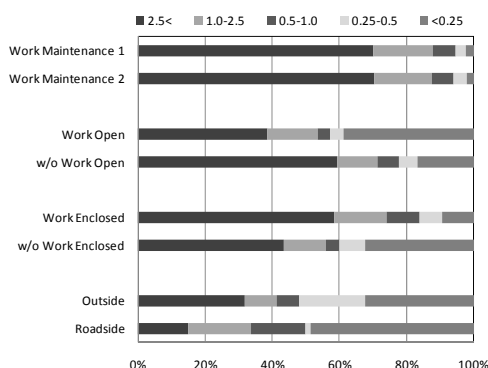


図 3 作業環境および一般環境で SCI を用いて捕集した試料中に含まれる EC3 の相対比

バックグラウンドとして工場の外部と時期も場所も異なるが交通量の多い道路近傍の試料の測定結果についても図 3 に示した。ディーゼル車混入率の高い道路近傍で捕集した粒子に含まれる EC3 は $0.25\mu\text{m}$ 以下の微小粒子中に高率で見られた。今回の工場の外部の空気は、工場が道路から離れているために、自動車の排気ガス粒子の影響が少ないため EC3 は A 段に 30% 程度と相対的に多く含まれていた。

環境中の MWCNT の定量下限

シウタスインパクタの流量は $9\text{L}/\text{min}$ であるので、111 分で 1m^3 、8 時間で 4.32m^3 捕集が可能である。炭素モニターで測定する場合、約 $1\mu\text{g}$ が信頼できる定量下限である。従って $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ の MWCNT 濃度では 8 時間のサンプリングで $4.3\mu\text{g}$ がサンブラ全体で捕集されると予想され、A-D ではその約 67% が、F では約 20% が EC として可能である。

③結果の解釈と曝露評価法の提案

凝集体と単一繊維

SCI は吸入性粉じん、PM2.5、PM1、それ以下の微細な粒子に分級できる。MWCNT 作業場においては、PM1 以上と PM1 以下で凝集体と単一繊維に分けて MWCNT について測定が可能である。吸入性粉じん (A 段)、PM2.5 (B 段) で EC が認められる場合には、MWCNT が図 2 に示すように凝集体として飛散している可能性が高く、ディーゼル排気ガス粒子などのバックグラウンド粒子の寄与は量的にもほとんどない。C 段では凝集体と単一繊維との混在の可能性が高いが、MWCNT の形状に依存すると思われる。D 段、F 段では EC が認められた場合、単一の MWCNT 粒子と DEP のいずれも考

えられる。これらは、フィルタに沈着した粒子をSEMで観察することで確かめることができる。

炭素モニターによるMWCNTとバックグラウンド粒子の区別

作業環境中のMWCNTとバックグラウンド粒子を分別測定するためのフローチャートを図4に示す。ECの値によるMWCNTの有無の判断は、ステップ1：作業環境での濃度と建屋の外での濃度の違い、ステップ2：SCIのA段とB段のEC3が全段に占める割合、ステップ3：同じくSCIのA段とB段のEC3とEC2の比率を基にする。空気力学径が1 μm 以上の粒子、実際は凝集体粒子で高温でしか燃焼しない元素状炭素が検出されることをMWCNTが存在することの根拠としている。

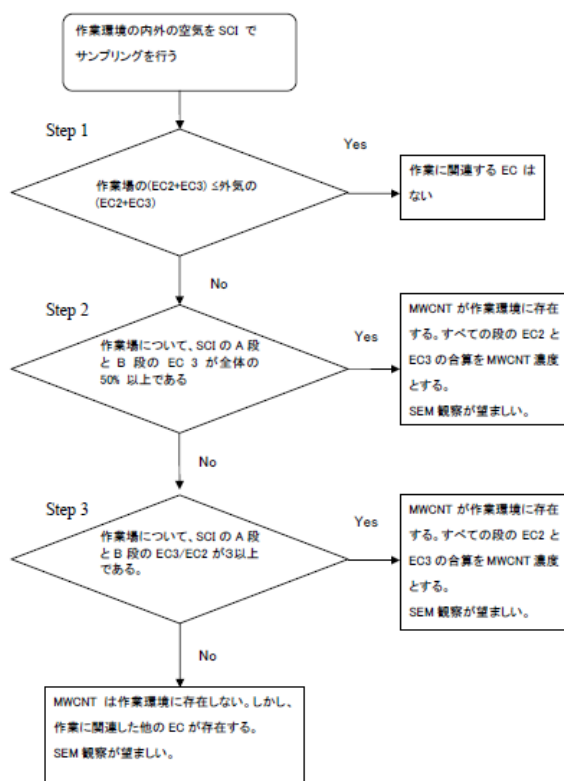


図4 MWCNTとバックグラウンドの炭素粒子を分別するフローチャート

MWCNTの濃度は、MWCNTの一部がEC2として測定されることを考慮して、安全を見て測定されたEC2とEC3の総量とする。確認のため残ったフィルタサンプルを走査型電子顕微鏡を用いて観察し、粒子を確認することを勧める。

これらの判断は、その他の炭素状ナノマテリアルに対しては応用可能であろうか。SWCNTは多くの場合、EC1から燃焼が開始し、EC2まででほとんど燃え尽きる。MWCNTにおいても(3)に示すように鉄などの遷移金属イ

オンが含まれる場合や、繊維径が著しく細かい場合には燃焼開始温度が低下する。この場合にはMWCNTなしと判断されるが、ECが作業環境中に作業に由来して存在することは示されるので、SEMにより観察する必要がある。

一方、カーボンブラックはEC3まで一部残る。グラファイトファイバーなどMWCNTより太い繊維状炭素物質もEC3まで残り、しばしば920 $^{\circ}\text{C}$ でも燃え尽きない。分析後の試料を見て、残留物がある場合は、鉄イオンなどを添加して再度分析し、炭素量を求める必要がある。

日本では気相合成法で製造されるMWCNTが多く、これらの製造プロセスにおける曝露評価に本方法は有効と考えられる。しかし、他のMWCNTの作業環境についても応用は可能と考える。

以上の点を総合すると、バックグラウンド粒子が存在する環境においても、本研究の測定システムで得られた結果から、フローチャートに従ってMWCNTの濃度を求めることが可能である。環境中のMWCNTの濃度が数 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上であれば確実に測定可能と考えられる。

文中の引用文献

- Birch ME, Cary RA: Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. *Aerosol Sci Technol* 25(3): 221-224, 1996.
- Chow JC, Watson JG et al.: The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. Air quality studies. *Atmos Environ* 27A(8): 1185-201, 1993.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5件)

- ① Ono-Ogasawara M, Myojo T: Proposal of method for evaluating airborne MWCNT concentration. *Industrial Health* 受理 (査読有)
- ② Myojo T, Ogami A, Oyabu T, Morimoto Y, Hirohashi M, Murakami M, Nishi K, Kadoya C, Tanaka I: Risk assessment of airborne fine particles and nanoparticles. *Advanced Powder Technology* 21: 507-512, 2010 (査読有)
- ③ Myojo T, Oyabu T, Nishi K, Kadoya C, Tanaka I, Ono-Ogasawara M, Sakae H, Shirai T: Aerosol generation and measurement of multi-wall carbon nanotubes. *J Nanoparticle Research*

11:91-99, 2009 (査読有)

- ④ Ono-Ogasawara M, Myojo T, Kobayashi S: A nanoparticle sampler incorporating differential mobility analyzers and its application at a road-side near heavy traffic in Kawasaki, Japan. *Aerosol and Air Quality Research* 9(2):290 - 304, 2009 (査読有)
- ⑤ Ono-Ogasawara M, Myojo T, Smith TJ: A Simple Direct Injection Method for GC/MS Analysis of PAHs in Particulate Matter. *Industrial Health* 46:582-593, 2008 (査読有)

[学会発表] (計 6件)

- ① Ono-Ogasawara M, Myojo T: A new concept of exposure assessment for MWCNT aerosols Conference on Workplace Aerosols, Karlsruhe, Germany 2010 (6/2)
- ② 明星敏彦: ナノマテリアルのリスク管理、日本産業衛生学会九州地方会学会、北九州 2010 (6/19)
- ③ 小野真理子, 明星敏彦: 環境空气中のMWCNTの濃度評価に関する検討、第50回日本労働衛生工学会、東京 2010 (11/18)
- ④ Myojo T, Oyabu T, Ogami A, Hirohashi M, Murakami M, Yamamoto M, Todoroki M, Kadoya C, Nishi K, Morimoto Y, Tanaka I, Shimada M, Endoh S: Quantitative analysis of C60 aerosols using a carbon aerosol analyzer 4th International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health Helsinki, Finland 2009 (8/27)
- ⑤ 明星敏彦: ナノ粒子に関する国際的な動向について、第49回日本労働衛生工学会、金沢 2009 (11/13)
- ⑥ 明星敏彦 他: フラワーレンエアロゾルのECOCモニターを用いた定量分析、第25回エアロゾル科学・技術研究討論会金沢 2008 (8/20)

[図書] (計 8件)

- ① 明星敏彦, 大藪貴子, 大神 明, 森本泰夫: 第6章 ナノ粒子・ナノ物質の安全な利用 6.2 in-vivo試験による有害性試験の研究動向, *粉体工学会誌*, 47(7):485 - 489, 2010.
- ② 明星敏彦: 第18章 粉体と安全 18-2 ナノ粒子のリスク管理、初歩から学ぶ粉体技術 (株工業調査会発行、pp 257 - 261, 2009.
- ③ 明星敏彦, 森本泰夫, 大神 明, 大藪貴子, 田中勇武: ナノリスクとナノ粒子 粉体技術が挑む究極のエネルギーと環境調

和、日刊工業新聞社発行、pp 98 - 105, 2009.

- ④ 明星敏彦, 大藪貴子, 田中勇武: 工業用ナノマテリアルの曝露に対する曝露低減対策—呼吸保護具を中心に— *粉体技術* 1(10):32-36, 2009
- ⑤ 明星敏彦, 大藪貴子, 田中勇武: 工業用ナノマテリアルの曝露に対するリスク低減対策 エアロゾル研究 24(3):186-190, 2009
- ⑥ 明星敏彦, 大藪貴子, 田中勇武: 作業環境中のナノ粒子の評価の動向, *空気清浄コンタミネーションコントロール* 46:114-119, 2008
- ⑦ 明星敏彦, 大藪貴子, 田中勇武: ナノ粒子のリスクアセスメントについて, *労働衛生工学* 47:23-28, 2008
- ⑧ 明星敏彦, 大藪貴子, 田中勇武: 第4章吸入療法に係わる諸問題, 21世紀の吸入療法・薬物吸入療法研究会, (株)仙台気道研究所発行, pp82-89, 2008

6. 研究組織

(1) 研究代表者

明星 敏彦 (MYOJO TOSHIHIKO)
産業医科大学・産業生態科学研究所・教授
研究者番号: 00209959

(2) 研究分担者

田中 勇武 (TANAKA ISAMU)
産業医科大学・産業生態科学研究所・名誉教授
研究者番号: 00038035
(H20 → H21)

大藪 貴子 (OOYABU TAKAKO)
産業医科大学・産業生態科学研究所・助教
研究者番号: 20320369

(3) 連携研究者

小野 真理子 (ONO-OGASAWARA MARIKO)
労働安全衛生総合研究所・上席研究員
研究者番号: 60333374