

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 26 日現在

機関番号：82629

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23615014

研究課題名(和文) 新たなリスク管理体系のための多層カーボンナノチューブ曝露評価へのアプローチ

研究課題名(英文) Approach to the exposure assessment of MWCNT for new risk control system

研究代表者

小野 真理子 (Ono-Ogasawara, Mariko)

独立行政法人労働安全衛生総合研究所・環境計測管理研究グループ・上席研究員

研究者番号：60333374

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円、(間接経費) 780,000円

研究成果の概要(和文)：多層カーボンナノチューブ(MWCNT)の労働環境における曝露評価方法の必要性が言われている。曝露の可能性が高いのは、粉体としてMWCNTを取り扱う作業場であるが、MWCNTを含有する物質を使用する場合にも微量ながら曝露する可能性がある。MWCNTはグラファイト性炭素であることから、グラファイト性炭素を測定する炭素分析法により測定できる。MWCNTの構造や使用環境は多岐に渡るため、炭素分析における留意点を検討した。結晶性の異なるMWCNTの測定法、一般大気中に存在するグラファイト性炭素による妨害や、樹脂等による妨害の分離法について検討し、労働環境におけるMWCNTの曝露測定法を提案した。

研究成果の概要(英文)：The method for occupational exposure assessment of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) is required. The process having the highest probability of exposure to MWCNTs is handling of powdery MWCNTs, but handling CNT-containing products also should have high probability of exposure to MWCNTs at low concentration. MWCNTs are one type of graphitic carbon, therefore, they can be determined as graphitic carbon by carbon analysis. There are wide range of structure and work environment of MWCNTs. In order to determine MWCNTs separately from various interfere, conditions of carbon analysis were examined, for example, different crystallinity of MWCNTs, interfere from background graphitic carbon in the environment or organic resin released from CNT-composites, etc. Exposure assessment method for airborne MWCNT was proposed.

研究分野：時限

科研費の分科・細目：安全環境計測法

キーワード：リスク管理 曝露評価 環境測定 ナノチューブ CNT

1. 研究開始当初の背景

近年生産量が増大している炭素系のナノ材料、特に多層カーボンナノチューブ (MWCNT) は、我が国の工業の今世紀の担い手として注目されている。しかしながら、サイズが小さいことによる健康影響や、原料は炭素であってもその形状や化学的な性質が特異であるために発現する健康影響や環境影響が懸念され、ある種の MWCNT に関しては動物実験で健康影響が示唆されていることから、経済協力開発機構 (OECD) では毒性評価やリスク評価に関する検討を進めている。MWCNT を用いて行われた動物実験の結果から、職業上の曝露限界値に関する試算が行われており、0.001-0.05 mg/m³ 程度という値が提案されている。

現状で最も対策が必要と考えられるのは、ナノ材料に曝露する機会が多い労働者を保護することであるが、その為には環境濃度を測定して対策を講じ、更には曝露濃度を推定する方法が必要になる。現状では、空気中のナノ粒子に対する確固とした測定方法は定まっていない。いかなる指標を生体影響の基準とするかも明確ではない。また、一般大気中にはナノ粒子が数多く存在するために、粒子の質量や個数を計測するだけでは、粒径や化学成分の異なる粒子を分けて測定できず、目的の MWCNT だけを測定することは困難である。粒子の成分を測定するなど、他の方法を組み合わせることで確実な測定を行うことが要求されている。

炭素系ナノ材料である MWCNT については炭素分析を応用することで、目的粒子と一般大気由来の粒子が混在する環境での発生源の評価が可能であると考えられる。炭素分析において、グラファイト性炭素として MWCNT は特徴的なピークを示すため、グラファイト性炭素に注目して MWCNT を分析できる。種々の MWCNT にこの方法を応用するためには、粒子の構造等に関する情報を整理しなければ、炭素分析による MWCNT 測定を一般化することはできない。更に MWCNT は繊維状で単独で浮遊したり、毛玉状でまとまって浮遊したりするため、粒子のサイズも形状も多岐に渡る。MWCNT エアロゾルを捕集する際の捕集法と捕集される粒子の大きさの関係は明らかになっておらず、人が吸入するようなエアロゾルがどのような形状をとるかについては知見が乏しい。

2. 研究の目的

本研究においては、(1) MWCNT の炭素分析で特徴的に見られるグラファイト性炭素のピークのパターンに影響する、MWCNT の

大きさ、結晶構造を調べ、MWCNT の炭素分析に影響する指標を整理する。(2) 一般大気や他の共存するグラファイト性炭素による分析への妨害を見積り、MWCNT を測定する際の妨害の除去の仕方や定量法を確立する。(3) MWCNT のエアロゾルが存在する環境で、実際に捕集される粒子についての形状について整理する。(4) 以上の結果から環境空気中の MWCNT の濃度測定法を確立し、粒子サイズを考慮した曝露評価を可能とする。

3. 研究の方法

(1) 種々の MWCNT を試料として炭素分析を行う。熱分離型の炭素モニター Sunset Lab 社製カーボンモニターを使用してグラファイト性炭素を分析し、ピークパターンの特徴を把握する。(2) 粒子の形態が炭素分析に大きく影響することから、電子顕微鏡ならびに X 線回折装置を使用して、形状や結晶構造を把握して炭素分析への影響を調べる。環境評価に本法を応用する際の MWCNT の特性に由来する影響を明確化する。(3) それらの結果を総合し、環境空気中の MWCNT の測定法を確立する。(4) また、MWCNT 単独で浮遊する場合だけでなく、MWCNT を含む工業製品から発生する粒子について、本測定法の応用の可能性を検討する。

4. 研究成果

(1) 各種炭素材料等の炭素分析

主たる炭素材料や環境試料について図 1 のカーボンモニターを用いて炭素分析を行った。炭素分析とは、試料を石英オープン中で加熱し、雰囲気ガスを不活性ガスのヘリウムとして有機性炭素 (OC) を揮発させ、ついで雰囲気ガスに酸素を添加して、無機性の炭素 (元素状炭素 EC) を酸化し、生成するガス中の炭素量を定量する方法である。

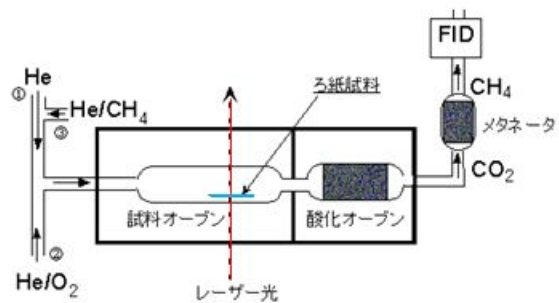


図 1 カーボンモニター

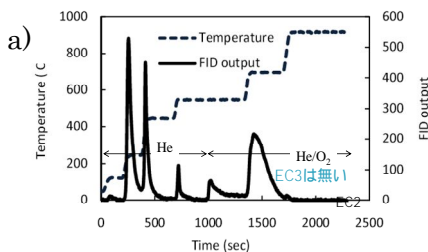
分析条件の設定により、成分中のグラファイト性炭素を分別することが可能となる。MWCNT 測定時に x s 装置の条件を設定する典型的なプロトコルを表 1 に示す。

表 1 炭素分析のプロトコル

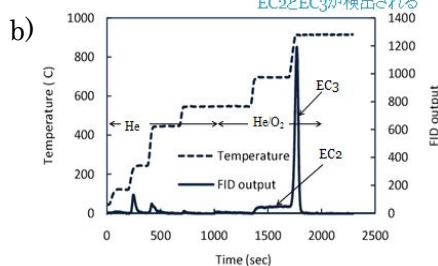
	時間 (秒)	温度(°C)	雰囲気ガス
OC1	180	120	He
OC2	180	250	He
OC3	300	450	He
OC4	300	550	He
EC1	360	550	He/2% O ₂
EC2	600	700	He/2% O ₂
EC3	600	920	He/2% O ₂

MWCNT を測定する際には、大気試料中に多い EC2 と分離するために、EC2 の時間を長めに設定すること、グラファイト性が高い MWCNT を完全に燃焼させるために、EC3 の温度を高く設定した。EC2 と EC3 はグラファイト性炭素であり、結晶度が EC3 の方が高いと言われている。図 2 a-c に、炭素分析例を示す。一般大気中の粒子には EC2 が多く、MWCNT には EC3 が高いことから環境中の MWCNT を分別定量できる。

道路近傍粒子の炭素分析チャート



試薬の炭素分析チャート (Sigma-Aldrich, 径40-60 nm, 長さ0.5-500 μm)



試薬の炭素分析チャート (Sigma-Aldrich, 径110-170 nm, 長さ5-9 μm)

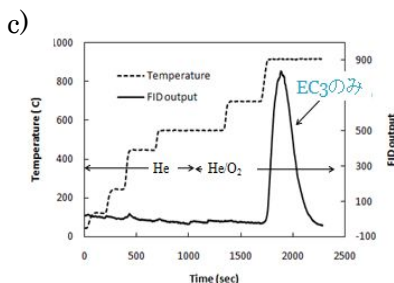


図 2 炭素分析チャート a)道路端捕集粒子, b) MWCNT (直径 40-60 nm) c)MWCNT (直径 110-170 nm)

(2) MWCNT の形状が炭素分析に及ぼす影響
MWCNT の直径と長さの異なるものについて、炭素分析を行い、EC2 と EC3 の分布を確認した。その結果を図 3 にまとめる。MWCNT の直径が 10 nm よりも小さいものについては EC3 が観察されなかった。それに対して、直径が 20-100 nm のものについては EC2 と EC3 にピークが認められた。繊維の長さは影響がなかった。

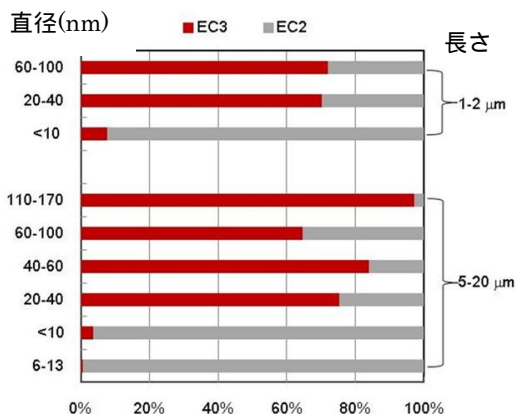


図 3 MWCNT の形状とグラファイト性炭素 (Ono-Ogasawara & Myojo, Adv Powder Technol, 24, 2013, 263-269.)

また、この結果は X 線回折から推定される結晶度と関連が認められたことから、EC2 と EC3 とは MWCNT のグラファイト性の強さに関連していた。熱分析も行った結果、定性的に燃焼温度とグラファイト性の強さに関連が見い出されたが、結晶度について整理するには更に詳細な検討が必要である。分析対象とする MWCNT の形状に合わせて、あらかじめ最適な炭素分析のプロトコルを設定する必要がある。

(3) 環境測定法の提案

上述のように MWCNT を測定する方法はあるが、細かい MWCNT では炭素分析において EC2 として検出されるために、大気中の炭素との分離が難しくなるので、その問題を解決するために粒子の捕集を粒径別に行うことを検討した。

環境中の粒子を粒径別に捕集し、粒径毎の EC2 と EC3 とを整理したのが図 4 である。

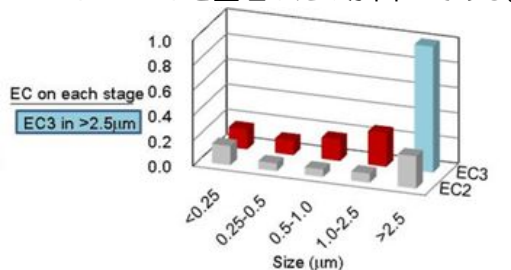


図 4 MWCNT 取扱工場での EC2 と EC3 の粒径分布 (Ono-Ogasawara & Myojo, Ind Health, 2011, 49, 726-734.)

一般に MWCNT は凝集してミクロンサイズになっていることが多いため、MWCNT が存在する環境では図 4 中の水色のピークのように、大きな粒径に EC3 が多く観察される。大気中では $0.25 \mu\text{m}$ 以下の粒子に EC2 が多くなることから、EC2 と EC3 の粒径分布を見ることにより、大気由来の EC を分別できる可能性がある。この方法については、幾つかの作業場で確認作業を行っており、大気由来粒子の分別についての知見を収集した。なお、作業場については守秘契約があるため、複数の事業場のデータを総合して、外部への発表を行う予定である。

(4)他の妨害要因がある場合の測定法

樹脂中に MWCNT が練り込まれている場合や、塗料として MWCNT が分散している場合には、大量の有機化合物中の無機炭素を分離定量することが必要になる。

一例として、ポリエステル繊維に塗布された MWCNT と分散剤との混合物の分離例を図 5 に示す。炭素分析において、酸素を添加していない低温部分で有機成分が除去され、酸素を添加して温度が上昇すると MWCNT が燃焼するのがわかる。この方法を実作業場で応用し、現場管理にこの方法が採用されている。ここで使用されていた MWCNT は直径が細く大気中の EC2 との分離が難しかったため、EC2 を 600 で燃焼させ、MWCNT を EC3 として検出できる条件を設定した。

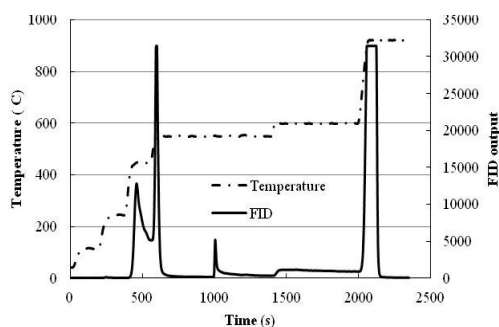


図 5 MWCNT と樹脂の混合物の炭素分析チャート

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 6 件)

Mitsutoshi Takaya, Mariko Ono-Ogasawara, Yasushi Shinohara, Hisayo Kubota, Shuji Tsuruoka, Shigeki Koda, Evaluation of exposure risk in weaving process of MWCNT-coated yarn with real-time particle concentration measurements and characterization of

dust particles. Ind Health, 査読有, Vol.50, No.2, 2012, 147-155.

Mariko Ono-Ogasawara, Toshihiko Myojo, Characteristics of multi-walled carbon nanotubes and background aerosols by carbon analysis; particle size and oxidation temperature. Adv Powder Technol, 査読有, Vol.24, 2013, 263-269.

〔学会発表〕(計 14 件)

Mariko Ono-Ogasawara and Toshihiko Myojo, A Proposal of Exposure Assessment Method for MWCNT Aerosols. 5th International Symposium on Nanotechnology - Occupational and Environmental Health, PA-01, 2011, p.162
Isamu Ogura, Mitsutoshi Takaya, Mariko Ono Ogasawara, Yasushi Shinohara, Masao Gamo, Shigeki Koda, Release of Aerosol Particles with CNTs during Weaving Process of CNT coated Fibers into Fabric. 5th International Symposium on Nanotechnology - Occupational and Environmental Health, PA-13, 2011, p.174

小野真理子, 明星敏彦, MWCNT エアロゾルの炭素分析によるキャラクタリゼーション, 第 29 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 予稿集, 2012, pp.225-6.

小野真理子, 明星敏彦, カーボンナノチューブの作業環境測定法, 第 53 回日本労働衛生工学会, 抄録集, 2013, p.40-41.

6. 研究組織

(1)研究代表者

小野真理子 (ONO-OGASAWARA, Mariko)
独立行政法人労働安全衛生総合研究所
上席研究員
研究者番号: 60333374

(2)研究分担者

篠原也寸志 (SHINOHARA, Yasushi)
独立行政法人労働安全衛生総合研究所
上席研究員
研究者番号: 20321896

(3)連携研究者

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