

令和 4 年 9 月 6 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K11677

研究課題名(和文) 気体試料導入装置を用いたナノマテリアル含有製品に対する革新的曝露評価

研究課題名(英文) Innovative Exposure Assessment System for Nano Products to use DMA-GED-ICP/MS.

研究代表者

松井 康人 (Matsui, Yasuto)

京都大学・環境安全保健機構・教授

研究者番号：50533501

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：はじめに、金属酸化物ナノ粒子を発生させ、粒径とICP/MSのカウント値の相関を調べ、組成毎/粒径毎の定量性についての基本情報を得た。次にチャンバー内で摩耗試験をすることで、外気由来のエアロゾルを遮断した、使用や廃棄時を想定した曝露評価を実施した。試験片には、CNTを含む樹脂材料(CFRP、PMMA)を用いた。チャンバーにDMA-GED-ICP/MSを接続することで、ナノマテリアルの放出量(1秒毎の粒径に対する個数濃度/元素濃度)定量し、CNTのCoに着目することで、使用していたナノマテリアルがどの程度発生しているかについて評価できることを認めた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

過去のナノマテリアルに関する研究では、原材料の影響評価に関する報告が大半であったが、製品レベルの曝露評価に関する報告は少なく、本研究はその方法を提案する初期的な研究と位置づけられる。また国内外で曝露評価方法に関するガイドラインは既に存在するものの、製品レベルへの適応は難しい現状があった。しかしながら、本研究で確立した方法を用いることで、既存のガイドラインに対する優位性を定量的に示すことができ、事業者自身による曝露評価およびリスクの自主的管理の加速が期待できる。

研究成果の概要(英文)：First, elemental oxide nanoparticles were generated, and we confirmed that the correlation between particle size and ICP/MS counts. Next, we tried to construct an exposure assessment system by using a taber abrasion in the chamber connected to HEPA filter to distribute the outside air. The samples were selected from general resin materials (CFRP, PMMA) containing CNTs. The amount of nanomaterials emitted was quantified as elemental concentrations by connecting a DMA-GED-ICP/MS to that chamber. The cobalt concentration correlate significantly with the dose of particle generation. This result indicate that generated CNTs containing or adhered particles can detect easily to focus the element.

研究分野：労働安全衛生工学

キーワード：曝露評価 ナノマテリアル 加速試験 元素分析

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

気中に存在するナノ材料の計測には、エアロゾル計測器による個数濃度のモニタリングや、フィルターに粒子を捕集し重量濃度を求める方法が主に採用されている。ISO (国際標準化機構) や OECD (経済協力開発機構) などの国際機関では、ナノ材料の作業環境評価の予備的な調査に、凝縮式粒子計数器 (CPC) と光散乱式粒子計数器 (OPC) などのモニタリング装置を用いることを提案しており、NIOSH (米国立労働安全衛生研究所) もこれを支持している^{1, 2)}。しかしながらこれらの方法では、連続的もしくは断続的に発生するナノ材料の形状や組成は確認できず、また個数濃度として検出されたものが、原材料として使用されたナノ材料由来であるかどうかの選別はできない。またフィルター捕集では、ナノ材料の時間的な変化は把握できず、またこれらの重量濃度を正確に把握するためには、かなり長時間の捕集が求められる、といった課題が残る。

2. 研究の目的

著者らは高速応答型装置 (FMPS) を使い、1 秒毎のリアルタイムで、粒子径と単位体積当たりの個数濃度分布を取得し、同時に、気中エアロゾルを一定の大きさ毎に電気移動度分析器 (DMA) にて分級し、これを直接 ICP に導入できる装置 (DMA-GED-ICP/MS、図 1) を使い、1 ミリ秒毎の粒径変化と個数濃度変化、含有元素濃度の変化をモニタリングする測定系を開発した。これを用いることで、上述した課題が解決でき、ナノ材料含有製品からの曝露評価を試みることにした。

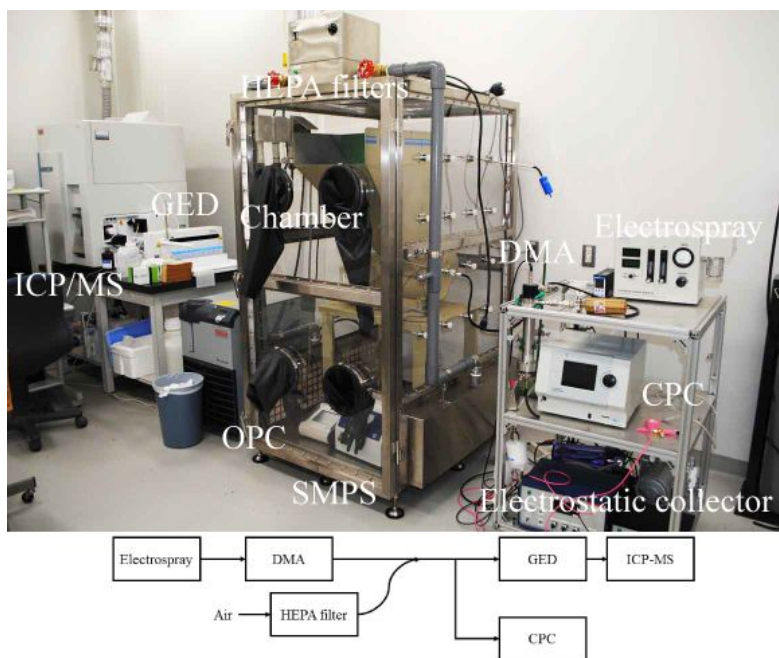


図 1 DMA-GED-ICP/MS を接続した試験チャンバー (上) と装置類の接続図 (下)

特に、CNT (カーボンナノチューブ) 複合材料を用いた製品が広く利用され始めていることから、CNT 複合材料から CNT が発塵した際の定量、曝露評価が重要となっている。しかしながらこれらに関する既存の研究は少なく³⁾、本研究では CNT 含有複合炭素材料 (CNT 含有 CFRP) を用いることで、図 1 に示した装置で曝露評価を試みることを目的とした。チャンバー内でテーバー摩耗試験機による加速試験を行い、吸入性粉塵に対

する CNT に含まれる金属質量濃度をモニタリングすることで、原材料として使用された CNT の曝露評価を実施した。

3. 研究の方法

密閉チャンバー内にて、試験片をテーバー摩耗試験機（総回転数は 9,600 回転）に固定し、図 2 に示す通りに定量を行った。装置間は導電性シリコンチューブで接続し、管内での沈着量を最小化する系とした。GED-ICP/MS では粒径が 4 μm 以上になるとイオン化効率が激減することから、測定対象から外すこととした。また検量線を作成するために、金属標準エアロゾル発生ユニット（MSAG）を用いた。硝酸を蒸留水で濃度 3 % に希釈した後、CNT に含まれる 52Cr、55Mn、56Fe、59Co、63Cu の標準液を準備した。次に、HEPA フィルターを通して清澄空気をチャンバー内に充満させ、チャンバー内の粒子個数濃度が 0 個/cm³ になることを CPC で確認した後、前述の 100 ppb の金属標準液を MSAG に導入し、2 μL/min (=3.33×10³ fg/s) の希釈標準液を ICP-MS に供給した。なお試験片である CNT/CFRP の対照群として、PMMA と CNT を含まない CFRP についても同様の試験を実施した。

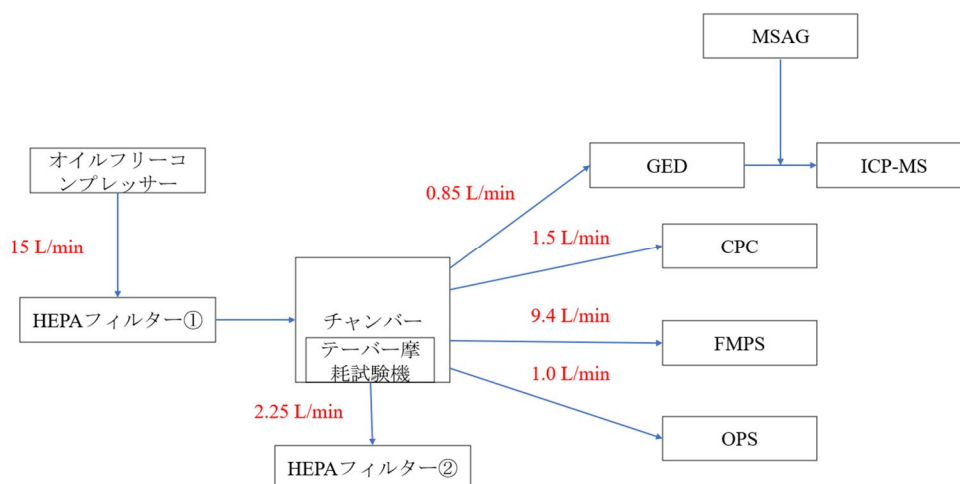


図 2 測定系の概要図

4. 研究成果

同一試験片を用いることで、GED-ICP-MS による測定を 3 回実施し、その内の 1 回の測定結果を図 3 に示す。横軸は測定時間の経過時間を、縦軸は 1 秒あたりの金属重量を表している。摩耗試験は 0~1 分間で開始しており、300 分付近まで摩耗を継続していた。図 3 より、3 回の全ての測定において、摩耗開始直後に金属重量が上昇し、摩耗停止直後に金属重量が約 0 fg/s となっていた。これは、摩耗時間 5 時間に対して GED-ICP/MS の測定時間を、約 5 時間としていることが妥当であることを意味する。また CNT/CFRP 試験片は、CFRP や PMMA と比べて、金属重量の時間的変動が大きく、全体的な測定時間における金属重量に関しては、CNT/CFRP において金属元素が高い濃度で検出されていた。

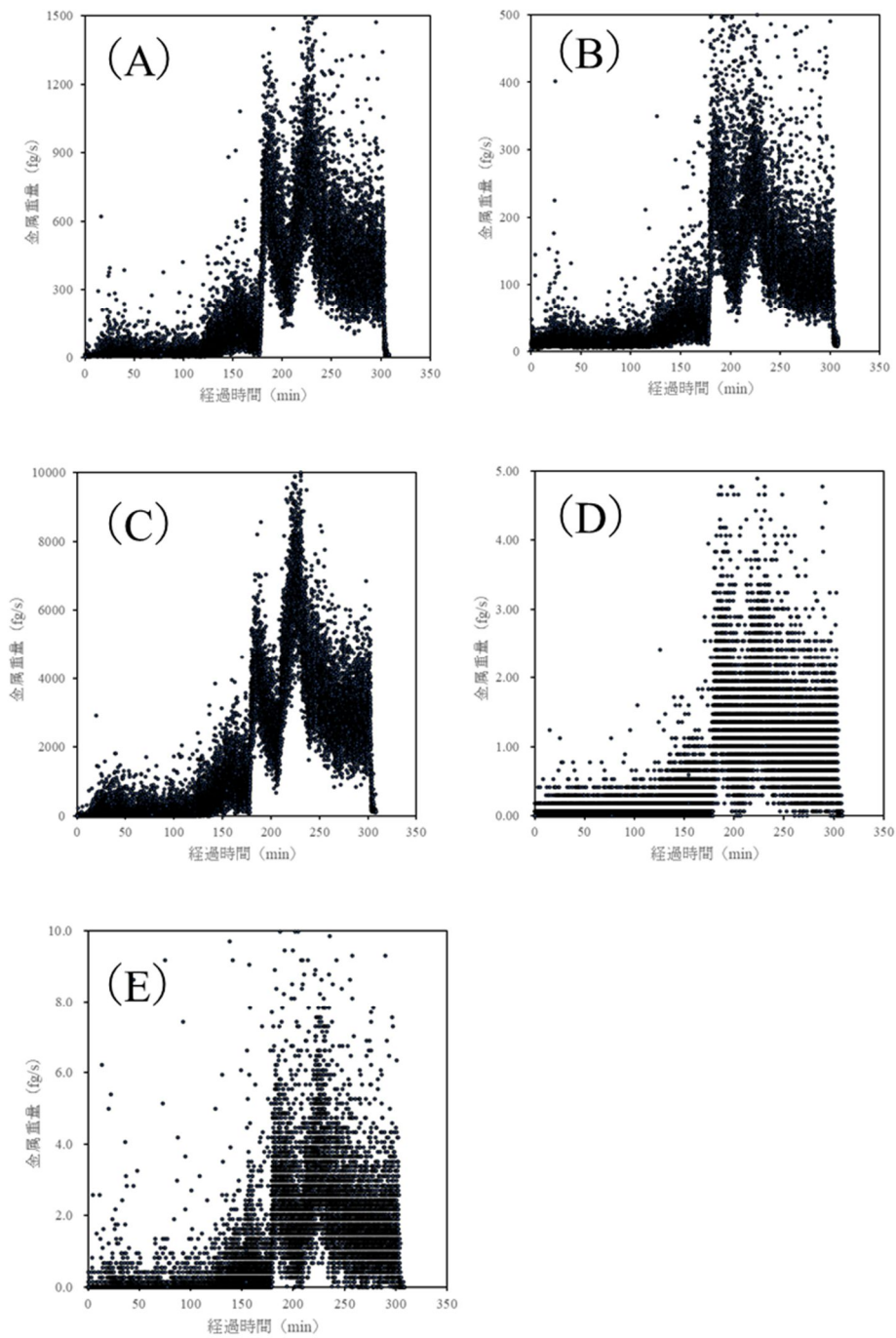


図3 GED-ICP-MSによるCNT/CFRP試験片(1回分)の微量元素分析結果
(A) 52Cr、(B) 55Mn、(C) 56Fe、(D) 59Co、(E) 63Cu

次に、CNT/CFRP、CFRP、PMMAの3種類の試験片において、表1に微量元素分析結果から吸入性粉塵中の金属質量濃度を算出した結果を示す。微量元素分析で算出した金属重量の値(fg/s)を、流量約 $1.42 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ (=0.85 L/min)で除し、さらに1,000で除することで、金属質量濃度(pg/m³)として算出している。金属質量濃度の平均値では、52Cr、55Mn、56FeはCNT/CFRPが最も高い結果となり、59Co、63CuはCFRPが高かった。CFRPでは、全ての金属元素でCNT/CFRPの約10倍以上(標本平均)となっていたことが考えられ、こ

のような値が測定時間 18,600 秒の内で 5 秒ほど計測された。

表 1 金属質量濃度の平均値算出結果

	⁵² Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁶ Fe	⁵⁹ Co	⁶³ Cu	
C N T / C F R P	1回目 (pg/m ³)	17606.5	6257.9	121372.9	42.0	73.6
	2回目 (pg/m ³)	1178.0	257.5	4115.6	13.1	71.4
	3回目 (pg/m ³)	3875.1	462.8	16305.8	24.2	74.1
	標本平均 (pg/m ³)	7553.2	2326.1	47264.8	26.4	73.0
	標本標準偏差 (pg/m ³)	8810.2	3406.6	64468.3	14.6	1.4
	変動係数	1.166	1.465	1.364	0.552	0.019
C F R P	1回目 (pg/m ³)	1221.0	221.7	4219.4	10.6	55.2
	2回目 (pg/m ³)	5024.1	376.7	22845.1	25.3	85.9
	3回目 (pg/m ³)	5060.0	755.0	19320.9	49.0	220.1
	標本平均 (pg/m ³)	3768.4	451.1	15461.8	28.3	120.4
	標本標準偏差 (pg/m ³)	2206.2	274.3	9894.4	19.4	87.7
	変動係数	0.585	0.608	0.640	0.684	0.728
P M M A	P値	0.381	0.271	0.316	0.890	0.448
	1回目 (pg/m ³)	140.7	73.8	689.1	2.4	10.3
	2回目 (pg/m ³)	384.1	79.1	1744.6	1.4	8.3
	3回目 (pg/m ³)	674.4	80.5	2737.7	4.8	15.5
	標本平均 (pg/m ³)	399.7	77.8	1723.8	2.9	11.4
	標本標準偏差 (pg/m ³)	267.2	3.5	1024.4	1.7	3.7
	変動係数	0.668	0.046	0.594	0.611	0.324
	P値	0.295	0.371	0.346	0.105	0.000

GED-ICP/MS による Co の検出は、ナノマテリアルとして使われていた CNT に対する定性的指標になると考えられた。特に、CNT/CFRP の金属質量濃度が他の試験片と比較して時間的変動が大きかったことと、Co/Cu 質量濃度の大きい時間帯が長かったことがその理由として挙げられる。本研究で供試した試料は、CNT 含有率が低い複合材料であり、コンタミネーションや検出限界の影響から、フィルター捕集後の ICP/MS による微量元素分析は難しかった一方で、GED-ICP/MS を用いることで、ナノマテリアル含有製品に対する経時的な曝露評価が可能であることが認められた。

参考文献

- 1) ISO. Nanotechnologies – Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies. (2008) ISO TR 12885.
- 2) NIOSH. Approaches to safe nanotechnology – Managing the health and safety concerns associated with engineered nanomaterials, DHHS (2009) NIOSH Publication No.2009-125.
- 3) Wendel Wohlleben, Matthias W. Meier, et al. (2013). Elastic CNT-polyurethane nanocomposite: synthesis, performance and assessment of fragments released during use, Nanoscale, 5, pp. 369-380.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 松井康人	4. 巻 25
2. 論文標題 ナノマテリアル含有製品に対する曝露評価	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 環境衛生工学研究	6. 最初と最後の頁 3-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Wen-Lu Wang, Nobuyuki Kato, Shigeru Kimoto, Yasuto Matsui, Minoru Yoneda	4. 巻 168
2. 論文標題 Simulation and evaluation of sheltering efficiency of houses equipped with ventilation systems	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Building and Environment	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.buildenv.2019.106491	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Yasuto Matsui, Shota Shakagori
2. 発表標題 Measurement and observation of particles generated during abrasion of CNT composite resin
3. 学会等名 Nanosafe（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shota Shakagori, Yasuto Matsui
2. 発表標題 Evaluation of micro/nano particle generated in the abrasion process of CNT added CFRP
3. 学会等名 Nanosafe（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Wen-Lu Wang, Shigeru Kimoto, Yasuto Matsui, Minoru Yoneda
2. 発表標題 Evaluation of Deposition Rate Constant of a Test Chamber for Sheltering in a House
3. 学会等名 Asian Aerosol Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村井智瑛、木本成、松井康人、米田稔
2. 発表標題 帯電エアロゾル粒子のフィルタ捕集効率
3. 学会等名 リスク研究学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 村井智瑛、木本成、松井康人、米田稔
2. 発表標題 帯電粒子の沈着に関する相互作用の研究
3. 学会等名 大気環境学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Wen-Lu Wang, Shigeru Kimoto, Yasuto Matsui, Minoru Yoneda
2. 発表標題 Improvement and Assessment of Indoor Air Quality in Sheltering House in the Later Stage of Emergency Based on Deposition Rate
3. 学会等名 American Association for Aerosol Research (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasuto Matsui, Shota Shakagori, Takumi Nakanishi, Yukiko Nagano, Yuho Hane, Nobuyuki Kato, Taiki Nagaya
2. 発表標題 Exposure Assessment of MWCNT Composite Resin using by Taber Abraser
3. 学会等名 Nanosafe (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
米国	University of Oregon		