

カーボンナノチューブの作業環境測定について

工学部技術部 ○市川貴之、前田浩二 医学部電顕室小川 寛

（１）はじめに—新規物質にはリスクが伴う

「鋼鉄の数十倍の強さを持ち、いくら曲げても折れないほどしなやかで、薬品や高温にも耐え、銀よりも電気を、ダイヤモンドよりも熱をよく伝える。コンピュータを今より高性能にし、エネルギー問題を解決する可能性まで秘めている」このような夢のような材料としてカーボンナノチューブがもてはやされ、さまざまな分野で実用化に向けた研究が進んでいる。フロンにしても、アスベストにしても登場した当初はいずれも「夢の材料」ともてはやされ様々なところで使われてきた。いくら産業的に有用な材料であっても、地球環境や人体に有害な物は「夢の材料」とはいえない。カーボンナノチューブをはじめとしたナノサイズの材料が人体に入った場合の影響については、現在あまり研究や検討がされていない。アスベストが有害なのは、極めて微細な繊維物質であるため、呼吸により肺胞まで到達し、しかも分解しなくて非常に安定した状態で長期にわたり生体内に留まることからだといわれている。カーボンナノチューブも極めて細く（長さはさまざまであるが）極めて安定しているので肺胞に入れば長期間にわたり生体に対して作用すると思われる。アスベストも体に吸収されて生体に作用して有害な物質であることが明らかになるのに数十年を要した。微細な物質としては同様なカーボンナノチューブも将来、問題物質とならない保証は何もないのである。

本研究の目的は、カーボンナノチューブの生体への直接的な影響を調べるのではなく後述の「予防原則」の考えから、有害性の可能性を想定して、大学という研究現場に於いてカーボンナノチューブを扱っている実験研究者、とりわけ学生、大学院生等がどれだけの量を吸収しているのかを調べることにある。

（２）本研究をするに当たっての考え方—予防原則

・1992年6月3日から14日にかけて、リオデジャネイロで開催された国連環境開発会議(The United Nations Conference on Environment and Development)において宣言されたリオ宣言の原則15において、予防原則(precautionary principle)の表現が次のように明文化され、環境問題に取り組むための基本的な基準となった。

・「環境を保護するためには、各国により、それぞれの能力に応じて、予防的アプローチが広く適用されなければならない。深刻な、あるいは、不可逆的な損害のおそれがある場合には、完全な科学的確実性の欠如が、環境悪化防止のための費用効果的な措置を延期するための理由とされるべきではない。」

又、予防原則に関するウィングスプレッド宣言(1998年1月)では次の内容が確認された。

・人の活動には、危険が含まれることを理解し、近年の歴史上の出来事以上に我々は注意深く取りかからなければならない。企業、政府機関、団体、地域社会、科学者、その他個人たちは、すべての人間の努力に対して、予防的アプローチを採択しなければならない。

・従って、次の「予防原則：the Precautionary Principle」を実行する必要がある。

・「活動が人の健康と環境に対して危害を及ぼすおそれがある時には、たとえその因果関係が科学的に十分立証されていなくても、予防的手段が行われるべきである。」

・これに関連し、一般の人々ではなく活動を推進する人は、立証責任を負うべきである。

・予防原則を適用するプロセスは、開放的でなければならない、情報が提供され、民主的でなければならないし、影響を被る可能性のある人たちも含まなければならない。そして、その活動を放棄することを含め、幅広く代替案の検討も含まなければならない。」

(3) ナノ粒子等の作業環境評価基準

カーボンナノチューブをはじめとした超微細物質、いわゆるナノ粒子等も作業環境評価基準により、作業環境中の管理濃度は、土石、岩石、鉱物、金属又は炭素の粉じんと同じ次の基準を用いている。

$$E=3.0/0.59Q+1 \text{ mg/m}^3$$

Q:当該粉じんの遊離けい酸含有量 (%)

遊離けい酸が計算上関係しているだけでカーボンナノチューブなどでも単位立米あたりの重さだけで規制されている。一方、人体への有害性が明らかになっている石綿（アモサイト及びクロソドライトを除く）についての管理濃度は、 $5 \mu\text{m}$ 以上の繊維として 0.1 本/cm^3 となっており、かなり厳しい管理濃度となっている。これは、単位立米あたり 10^5 本に等しい。石綿については、平成16年10月1日にクリソタイル（白石綿）等の石綿を含有する石綿セメント円筒等の製造が禁止されたことにより、国内の石綿使用量の大部分が削減された。このため、今後の石綿ばく露防止対策は、建物等を解体作業したりする際の環境基準が主な規制対象となる。

(4) 3つの実験室におけるカーボンナノチューブの捕集

カーボンナノ粒子の作成法によって、生成される粒子形状も違うし、周辺への飛散状態も異なると思われるので、作成方法が異なる下記の3ヶ所の工学系研究室を採取場所とした。

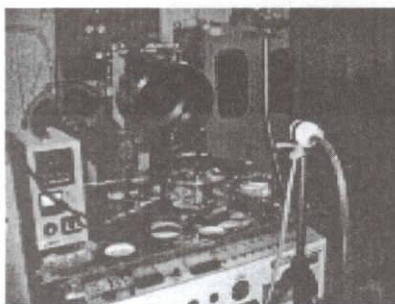
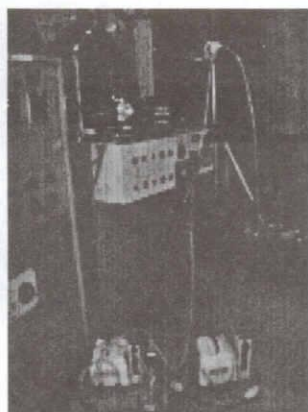
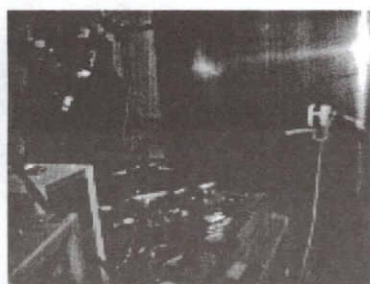
1, プラズマを用いシリコン基板上にカーボンナノチューブを成長させる (2)

2, レーザーアブレーションで作成 (Ca, C, 10 気圧) (6)

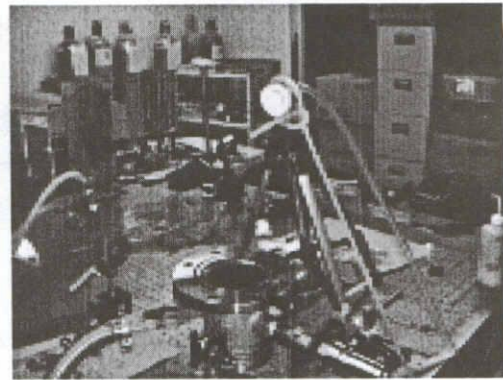
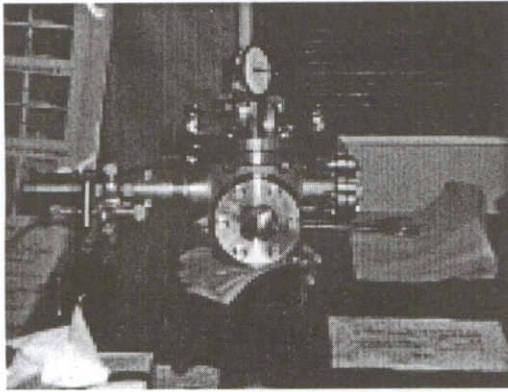
3, アーク放電でカーボンナノカプセルを作成する (3)、(1)

尚、捕集方法は、濾過捕集 ($20 \text{ L/min} \times 30 \text{ min}$) と液体捕集 ($10 \text{ L/min} \times 30 \text{ min}$) の2通りの方法で行った。いずれもローボリウムサンプラーを使用し、ナノ粒子をチャンバー等から取り出すときに実際の作業者の口がくる位置の空気を吸収した。人は呼吸により1日に 8.6 立方メートルの空気を肺に吸い込むので、それぞれ1時間40分～50分間の間に実験中に人が呼吸する空気に相当する量の空気を捕集した。

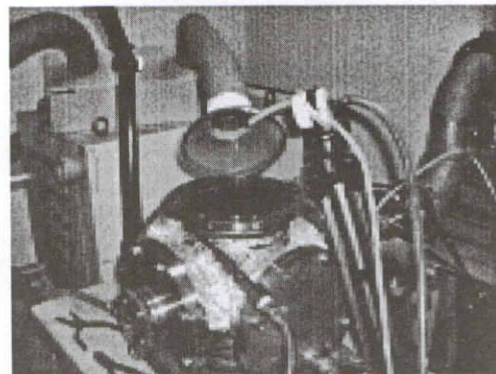
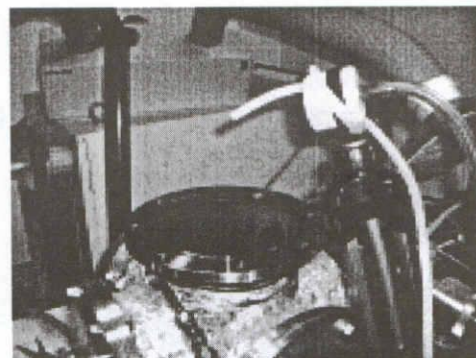
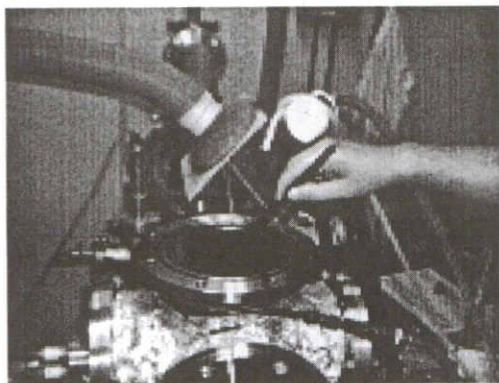
1. プラズマ放電を用いシリコン基板上にカーボンナノチューブを成長させる方法 (2)



2. レーザーアブレーションで作成する方法 (Ca, C, 10気圧) (6)



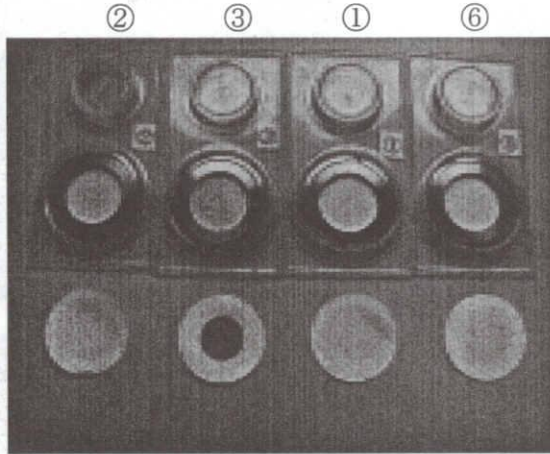
3. アーク放電でカーボンナノカプセルを作成する方法 (3)、(1)



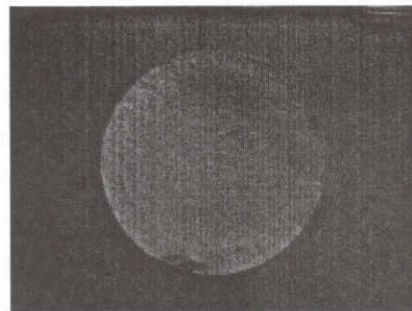
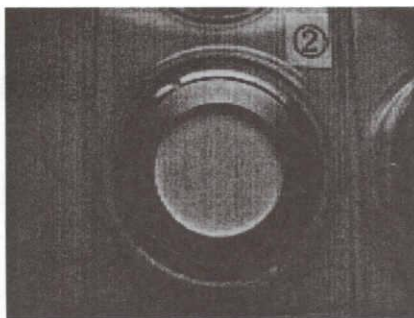
(5) 目視による3ヶ所での捕収量の違い（濾過捕集）

3カ所で捕集した後の濾紙を比べてみた。

②は、プラズマ放電を用いシリコン基板上にカーボンナノチューブを成長させる実験室で捕集した後の濾紙で③①は、アーク放電でカーボンナノチューブを作成する研究室での捕集で③は、局所排気装置を稼働させないで捕集したとき①は、稼働して捕集したときである。⑥は、真空中に於いてカーボン物質にレーザー光を当てたときにできた微粒子を捕集したものである。

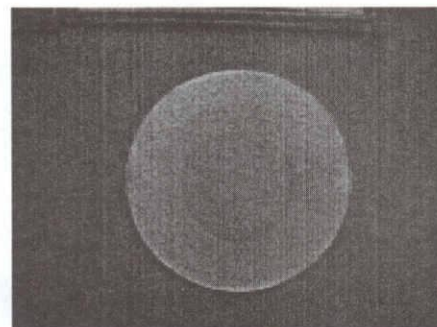
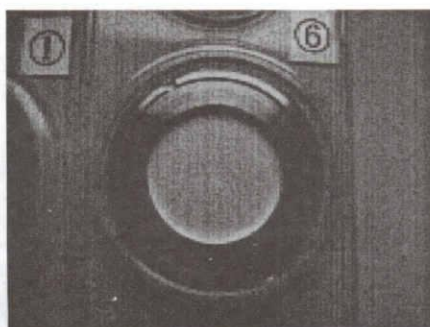


プラズマ放電を用いシリコン基板上にカーボンナノチューブを成長させる方法の実験室での捕集では、下記の濾紙の写真からほとんど周りに粒子が飛散していないことが分かる。ただそれでもわずかではあるが濾紙表面が変化している。この実験室では、局所排気装置を設置していなかった。

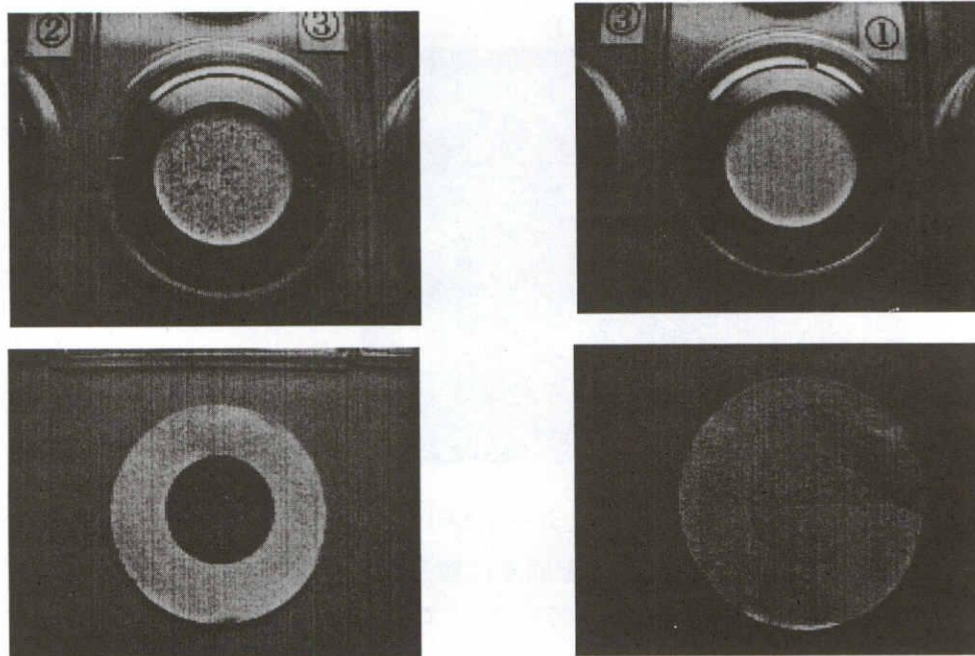


下記の写真は、レーザーアブレーションで作成 (Ca, C, 10 気圧) する研究室で捕集した後の濾紙表面である。今回採取したのは、この研究室でレーザー光で作成する中でもできる微粒子が極めて少ない方法の場合を採用した。それでも下記の捕集後の濾紙の写真から、一目瞭然と有る程度微粒子と思えるものが飛散していることがわかる。

この実験室では局所排気装置を設置していなかった。又、微粒子用の電気掃除機も設置していなかった。



下記の(3)、(1)は、古くから行われている古典的なカーボンナノチューブ作製方法である、アーク放電でカーボンナノカプセルを作成する研究室にて捕集した後の濾紙の写真である。今回の3研究室の中でもっとも大量に微粒子が発生していた。ただ、右側は局所排気装置を稼働した場合、左側は稼働しなかった場合である。これから局所排気装置がいかに必要であるかが分かる。又、当研究室では、微粒子用の電気掃除機を完備していた。



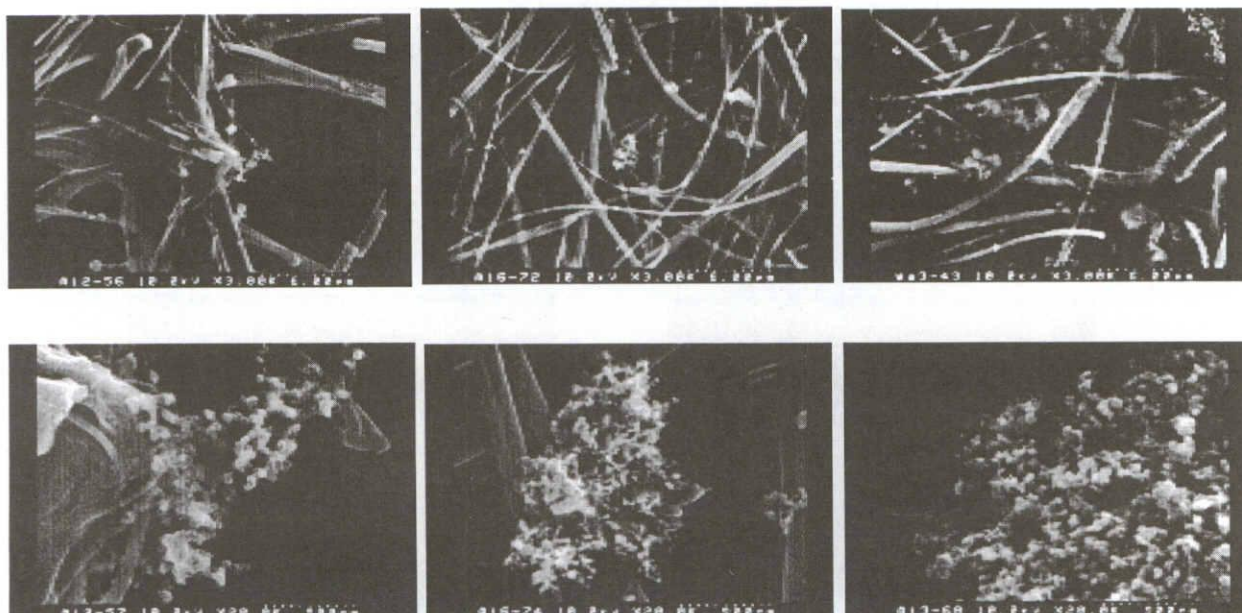
(6) 電子顕微鏡観察による3ヶ所での捕集量の違い（濾過捕集）

プラズマ、レーザー、アーク放電の3ヶ所での微粒子の捕集量を調べる為、電界放射型のSEMで捕集された濾紙表面を観察してみた。濾紙は捕集流量を大きくしたいので圧力損失の少ないテフロンバインダーフィルターを使用した。捕集粒子が極めて小さいナノ粒子なので1部は濾紙の繊維をすり抜けていることもあり得る。今回は、作業環境気中のおおよその濃度を知ることが目的であるので、回収率等細部については検討はしていない。下記は、3ヶ所で回収した濾紙を走査型電子顕微鏡で観察した際の代表的な像である。

プラズマ法

レーザー法

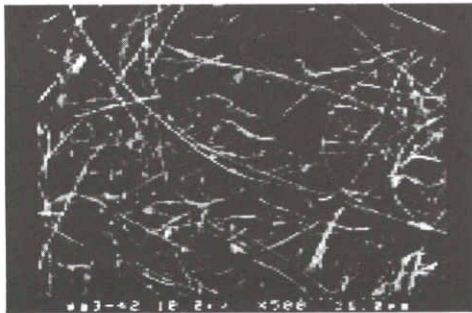
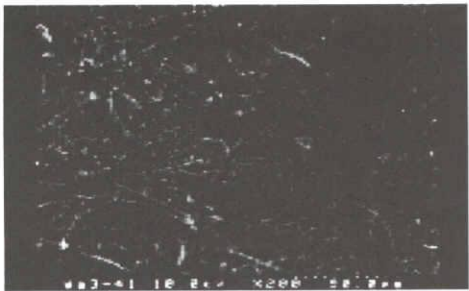
アーク放電法



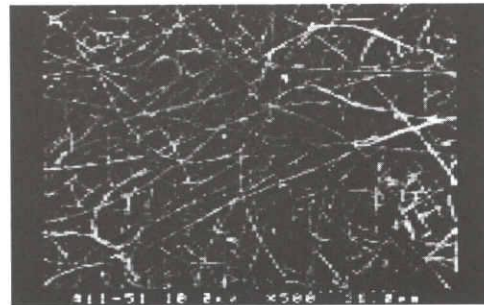
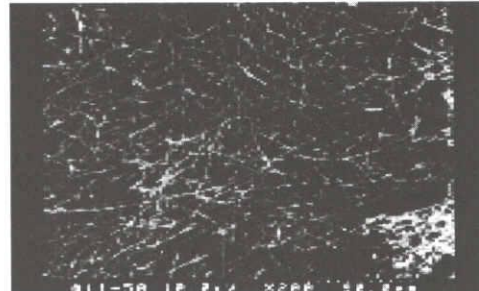
(7) 局所排気装置の稼働有無の違い

下記の写真は、アーク放電作成法の場合に局所排気装置をした場合と稼働しない場合の作業環境中への微粒子の飛散状態の違いを走査型電子顕微鏡で観察したものである。

局所排気装置無稼働



局所排気装置稼働

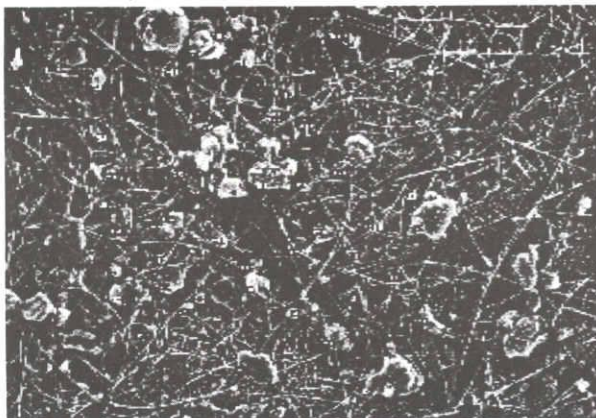


(8) 測定した3ヶ所におけるカーボンナノ粒子の空气中濃度（推定値）

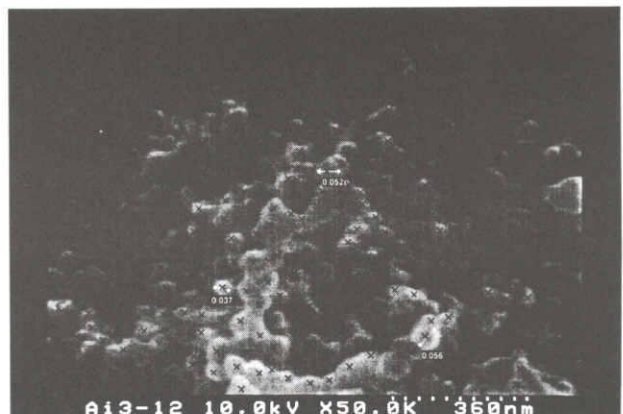
電子顕微鏡で観察された視野中のナノ粒子の数を何カ所か数えて平均化し、電子顕微鏡の倍率から濾紙捕集面に有る粒子を推定したら下記の値が解った。尚、下記の値は、濾過捕集の場合と液体捕集の場合の作業環境空气中濃度である。プラズマとレーザーアブレーションの液体捕集は、カウントしていない。アーク放電の例から捕集方法による違いは桁が外れるほどは無いことが解った。

1, プラズマ作成法（濾過捕集）	1.1×10^8 個/m ³
2, レーザーアブレーション作成法（濾過捕集）	4.8×10^8 個/m ³
3, アーク放電作成法	
局所排気有り（濾過捕集）	4.87×10^8 個/m ³
局所排気有り（液体捕集）	7.00×10^8 個/m ³
局所排気無し（濾過捕集）	4.9167×10^8 個/m ³
局所排気有り（液体捕集）	8.1000×10^8 個/m ³

微粒子の固まりの円周を測定して、球体として微粒子数をカウントした。



印を付けてカーボン微粒子数を計測中の画面



(9) まとめ

今回、工学系3ヶ所の大学の研究室においてカーボンナノ粒子の空气中濃度を測定した結果次のことが明確になった。

- 1、捕集方法としては捕集率は不明であるが、液体捕集と濾過捕集での捕集率はさほど違いがないようであった。作業環境中に出ている量が確実に解ればそれを基準に捕集率を出すことができるが、正確な捕集率については検討中である。
- 2、3ヶ所とも空气中濃度は桁外れに違うがいずれも作業環境中にかなりの数量が放出されていることが解った。
- 3、局所排気装置は濃度軽減に効果大で有るので必ず設置して作業中は稼働させることが必要であることが分かった。又、当然なことであるが、実験中にカーボンの微粒子が実験室内に漏れることを想定し、実験者は実験中に微粒子を吸入しない為の保護具を使用する必要がある。

<参考文献>

- [1] The United Nations Conference on Environment and Development, "Rio Declaration On Environment And Development", June 1992
- [2] The Science and Environmental Health Network, "THE PRECAUTIONARY RINCPLE IN ACTION A HANDBOOK", 1998