

2012年4月12日

ナノサイズ酸化チタンについて

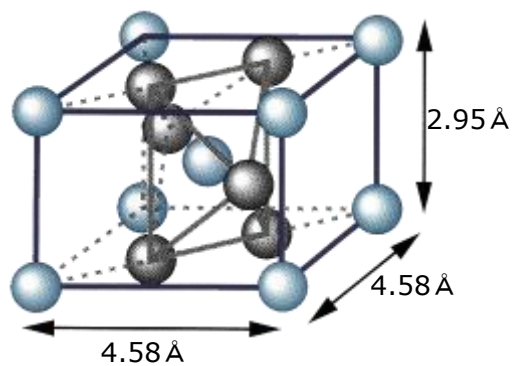
日本酸化チタン工業会
技術環境委員会
ナノ酸化チタン小委員会

酸化チタン一般物性

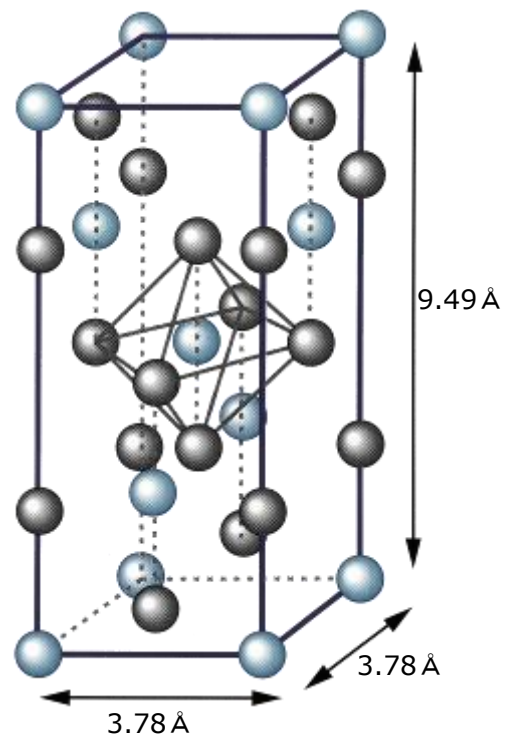
結晶形	ルチル	アナターズ
結晶系	正方晶系	正方晶系
ユニットセル体積 ($\text{\AA}^3$)	61.9	135.6
密度 (g/cm^3)	4.27	3.90
屈折率 n_p	2.72	2.52
モース硬度	7.0 – 7.5	5.5 – 6.0
融点 ($^{\circ}\text{C}$)	1825	ルチルに転移
溶解性		
熱濃硫酸, ふっ酸	溶解	溶解
塩酸, 苛性ソーダ	不溶	不溶
水, 有機溶剤	不溶	不溶

ユニットセル

● : Ti atom
● : O atom

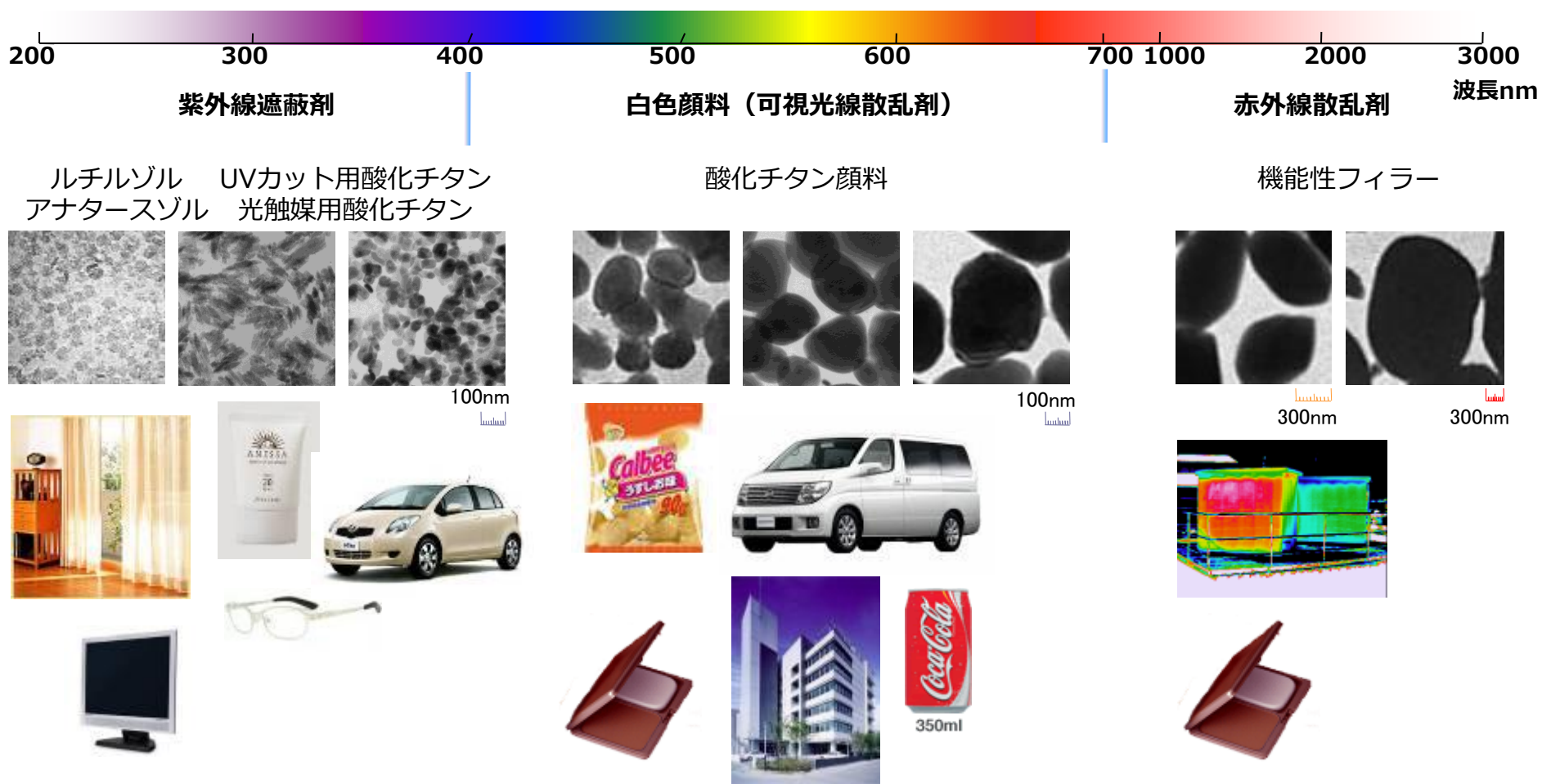


ルチル



アナターズ

酸化チタンの主な用途 (光学特性による)



粒子径と用途

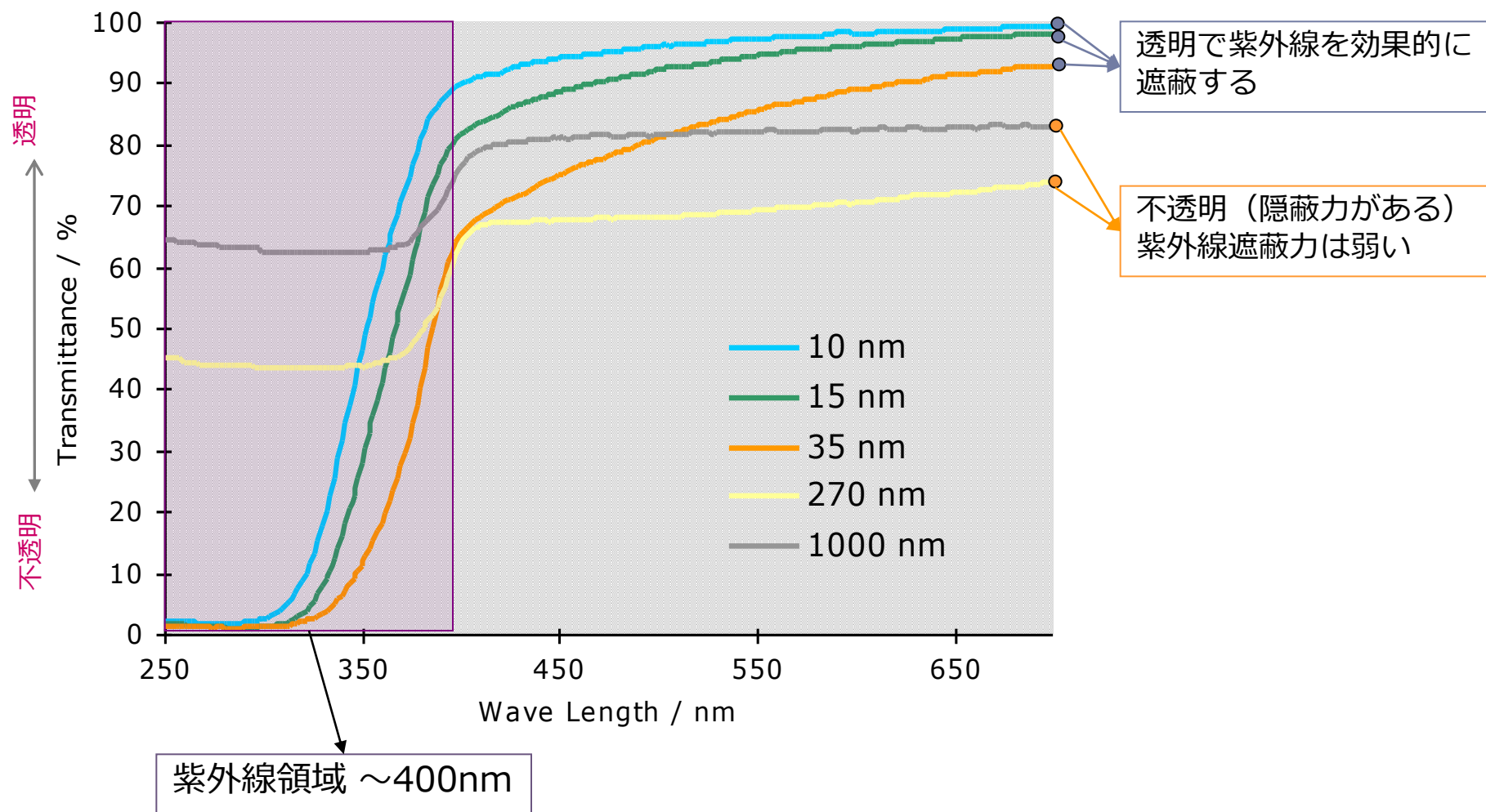
	結晶形	機能	主な供給形態	平均一次粒子径 電子顕微鏡観察による 粒子径*	平均二次粒子径 粒度分布測定装置による 粒子径**	用途
顔料級 酸化チタン	ルチル アナター ス	高隠蔽力	粉体	200 - 400 nm	550 ~ nm	塗料, インキ, 樹脂, 紙, 化粧品
ナノサイズ 酸化チタン	ルチル	透明性 紫外線遮蔽 高屈折率 可視光散乱 環境安定性	粉体 分散体	10 - 50 nm	200 ~ nm	化粧品, 塗料 トナー外添剤 ゴム充填剤 反射防止膜
	アナター ス	光活性 高比表面積 透明性	粉体 分散体, ゾル コーティング剤	6 - 30 nm		光触媒 工業用触媒担体 (太陽電池)
大粒径TiO ₂	ルチル	赤外線遮蔽	粉体	700 - 1000 nm	700 ~ nm	塗料 (道路, 外壁) 化粧品

* 透過型電子顕微鏡撮影画像の画像解析による

** 試料調整方法や、測定原理（動的散乱法, レーザー光散乱法等）によって数値はブレる

各種酸化チタン配合フィルムの透過率曲線

粒子濃度を10wt%に調整したフィルムの透過率



顔料級酸化チタンの生産量

- ▶ 生産量 -出典「化学工業統計年報」 -
 - ▶ 国内生産量 : 約30万トン/年 (平成22年)
 - ▶ 世界生産能力 : 約580万トン/年 (平成22年6月時点、日本酸化チタン工業会まとめ)

ナノサイズ酸化チタンの生産量

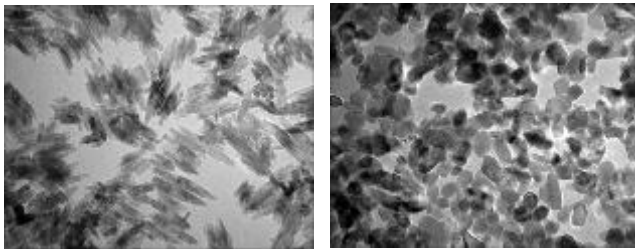
- ▶ 生産量 -日本酸化チタン工業会まとめ -
 - ▶ 国内: 約1万トン/年 (平成22年度)

酸化チタン製品構成、一次粒子の大きさと形状（テイカ株の例）

ナノサイズ酸化チタン = 微粒子酸化チタン

10 ~ 15 nm

30 ~ 80 nm



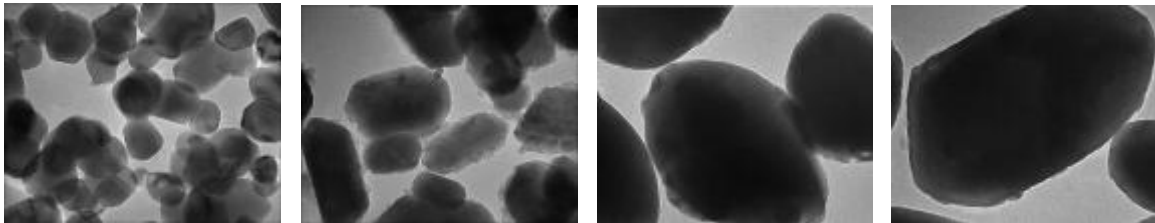
サブミクロンサイズ酸化チタン = 顔料級酸化チタン

180nm

270nm

700nm

1000nm



外観はどちらも白い粉体である。

上記の写真は、TEM（透過型電子顕微鏡）を用いて撮影したものであり、実際の粒子の凝集状態を示すものではない。

最終製品中での存在形態について

▶ 可能性として

- ▶ 一次粒子 (Crystal): 最も小さな基本ユニット



製品中での存在の可能性は非常に小さい

- ▶ アグリゲート (Aggregate): 化学結合のように非常に強力な力により強固に凝集した一次粒子の集合体



製品中での存在の可能性は小さい。

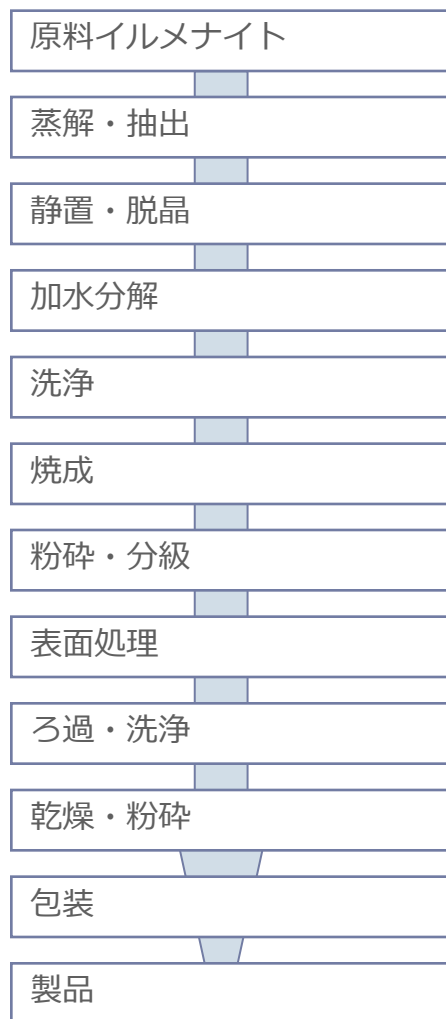
- ▶ アグロメレート (Agglomerate): Van Der Waals力のような比較的弱い力で凝集した粒子 (通常はAggregate) の集合体



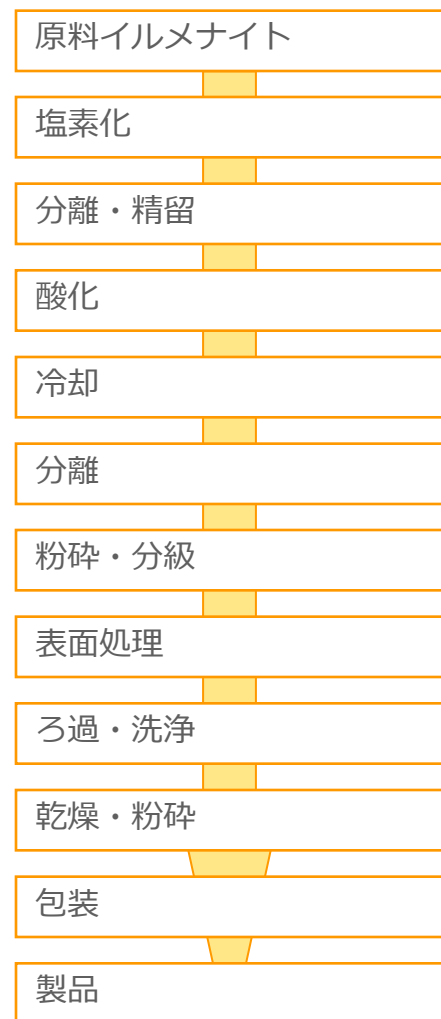
製品中での一般的な存在形態

製造方法 (顔料級酸化チタン)

硫酸法



塩素法



製造方法 (ナノサイズ酸化チタン)

酸化チタン原料

化学処理

ろ過・洗浄

乾燥 / 焼成

粉砕

表面処理

ろ過・洗浄

乾燥・粉砕

包装

製品



粉塵を局所排気により除去
(バグフィルター)

注) すべてのナノサイズ酸化チタンの製法を示すものでない。テイカ(株)の例となる。

製品梱包例



廃棄処分方法

- ▶ 「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」に従う。
- ▶ 産業廃棄物「汚泥」として廃棄
- ▶ 形態
 - ▶ 粉末：ポリ袋に入れて搬送
 - ▶ 粘土状：バラ積みで搬送
- ▶ 飛散防止処置
 - ▶ ウイングシート付きトラックにて搬送する。
- ▶ 廃棄場所
 - ▶ 管理型産業廃棄物処分場

安全性情報（NEDOプロジェクト-二酸化チタン-より抜粋）

1. 作業環境測定（製造現場での現場調査）

表 III.9 現場調査の結果から得られた暴露濃度

出典	材料	工程	暴露管理等 (保護具以外)	吸入性粉じ ん濃度等 [mg/m ³]	個数濃度 CPC 10-1000 nm [個/cm ³]	個数濃度 OPC >300 nm [個/cm ³]
Ichihara <i>et al.</i> (2008, 2009)	一次粒子径：100 nm 未満, アナターゼ	袋詰め	なし	18 (PM _{2.5}) ^a		
Berges <i>et al.</i> (2007)	一次粒子径：25-100 nm	容器詰め		0.14	2,000 -143,000 ^b (SMPS 14-673 nm)	
Witschger <i>et al.</i> (2010)	Nano (A), 一次粒子径： 15-25 nm, アナターゼ, BET 比表面積：87 m ² /g	袋詰め (600 kg 大袋)		0.18		
	Nano (B), 一次粒子径： 5-10 nm, アナターゼ, BET 比表面積：350 m ² /g	袋詰め (600 kg 大袋)		0.54		
Methner <i>et al.</i> (2010b)	一次粒子径：40 nm	手作業でのトレイへの 移し換え	ブース内		15,500 ^b	178 ^{b, c}
		混合タンクへの投入	局所排気		3,500 ^b	0 ^b
		噴霧乾燥ドラムの交換			144,800 ^{b, c}	363 ^{b, c}
		業務用掃除機	HEPA フィル ターなし		80,700 ^b	898 ^{b, c}
		業務用掃除機	HEPA フィル ターあり		0 ^b	0 ^b
NEDO プロ ジェクト (P06041)	材料 A1, 一次粒子径： 15nm, ルチル, 親油性表 面処理, BET 比表面積： 60 m ² /g	表面処理, 濾過洗浄	自動工程	0.016 ^b		
		乾燥	自動工程	0 ^b	0 ^b	7 ^{b, c}
		袋詰め	局所排気 (限定的)	0.95 ^b	0 ^b	98-250 ^{b, c}
	材料 A2, 一次粒子径： 15nm, ルチル, 表面処理 なし, BET 比表面積：110 m ² /g	袋詰め	局所排気 (限定的)	0.072 ^b	0 ^b	41 ^{b, c}

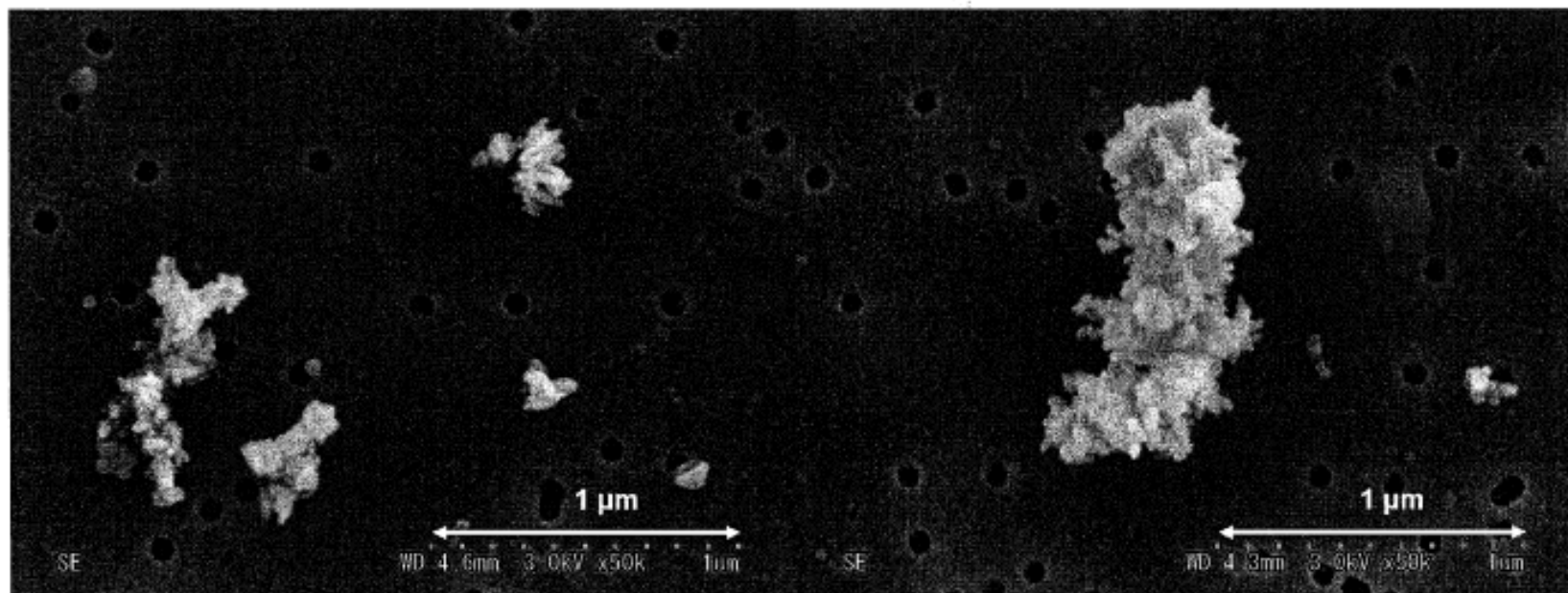
a：インヘクターによる PM_{2.5} の値 (図より読み取り).

b：バックグラウンドの濃度を差し引いた.

c：計測可能上限濃度 (5%計測損失等) を超えた値.

安全性情報 (NEDO[®] TiO₂-二酸化チタン-より抜粋)

1. 作業環境測定 (製造現場からの排出粒子)



袋詰め：材料 A1

袋詰め：材料 A2

図 III.5 TiO₂ ナノ材料製造施設の現場調査：排出粒子の電子顕微鏡写真

一次粒子径 (カタログ値) は、材料 A1, A2 共に 15 nm であり、米粒型をしている。数百 nm から数 μ m に凝集した粒子が多数観察された。黒い穴は、ニュークリポアメンブレンフィルターの約 80 nm の穴である。

安全性情報（NEDOプロ-二酸化チタン-より抜粋）

1.作業環境測定（まとめ）

- ナノサイズの気中粒子個数濃度は、多くの報告で、バックグラウンドレベルを超える上昇が見られていないが、一部の報告では濃度上昇が報告されている。ただし、それらの濃度増加がTiO₂粒子によるものかどうかは明確でない。
- 電子顕微鏡観察等で、TiO₂ナノ材料の一次粒子単体または100nm以下の凝集粒子としての排出は十分な確認ができていない。
- 数百m 以上の粒子個数濃度は、作業と関連した上昇が見られ、電子顕微鏡観察でも、数百m から数μmに凝集した粒子が多く見られている。
- 粒子重量濃度の測定においても、ほぼすべての調査で作業場は対照エリアに比べて高く、作業に関連した濃度上昇が見られている。
- TiO₂ナノ材料と顔料級TiO₂の製造工程は多くで共通しており、暴露が起こりやすい工程などは、顔料級TiO₂の情報が参考になるといえる。TiO₂ナノ材料と顔料級TiO₂の両方のデータから、暴露が起こりやすい工程は、粉体を乾燥状態で扱う工程であり、特に袋詰めはその代表的なものと考えられた。

安全性情報 (NEDOプロ-二酸化チタン-より抜粋)

2.安全性評価(気管内投与試験結果)

表 IV.2 TiO₂ ナノ粒子の気管内投与試験 (4/4)

出典	試料キャラクターゼーション						試験条件					試験結果					
	製造元	製品名 (試料名)	結晶構造 (%)	比表面積 [m ² /g]	粒子径 [nm]		動物種 (週齢)	投与後 観察時点	観察項目	用量			1d	3d	1w	1m	3m
					原体	液中				[mg/kg]	[m ² /kg]	[個/kg]					
Sager <i>et al.</i> (2008)	Evonik Degussa	P25	Anatase (80) /Rutile (20)	73 ^a	21	204	雄 F344 ラット (10 週齢)	1, 7, 42 日	肺病理 BALF	1.0 ^b	0.076 ^c	5.8×10 ^{10 d}	▲	-	▲	▲	-
										2.1 ^b	0.15 ^c	1.2×10 ^{11 d}	▲	-	▲	▲	-
										4.2 ^b	0.31 ^c	2.4×10 ^{11 d}	▲	-	▲	▲	-
										21 ^b	0.033 ^c	-	▲	-	▲	▲	-
	Sigma Aldrich	#224227	Rutile	1.5 ^a	1000	-				43 ^b	0.066 ^c	-	▲	-	▲	▲	-
										86 ^b	0.13 ^c	-	▲	-	▲	▲	-
Kobayashi <i>et al.</i> (2009) *NEDO プロ	石原産業	ST-01	Anatase	316	5	19	雄 SD ラット (8 週齢)	1, 3, 7, 28 日	肺病理 BALF	5	1.58 ^c	3.6×10 ^{14 d}	●	●	●	○	-
		ST-21	Anatase	66	23	28				5	0.33 ^c	1.1×10 ^{14 d}	●	●	●	○	-
		ST-41	Anatase	10	154	176				5	0.05 ^c	4.5×10 ^{11 d}	●	●	○	○	-
	石原産業	ST-01	Anatase	316	5	18				5	1.58 ^c	3.6×10 ^{14 d}	●	●	●	○	○
						65				5	1.58 ^c	8.9×10 ^{12 d}	●	●	○	○	○
						300				5	1.58 ^c	9.1×10 ^{10 d}	●	●	○	○	○

- : 一次 (原体) 論文に記載なし, a : 粒子径から計算, b : 論文に記載の体重あるいは同種の一般的な体重から計算, c : 比表面積から計算, d : 文献で報告された液中粒子径と TiO₂ の真密度に基づく概算

● : 肺の病理検査において炎症関連所見あり, ▲ : 肺の病理検査結果はないが, BALF 中細胞数の変化あり, △ : BALF 中マーカーの変化あり, ○ : 変化なし

安全性情報（NEDOプロ-二酸化チタン-より抜粋）

2.安全性評価（気管内投与試験結果:コメント）

- 本研究プロジェクトでは、一次粒子径および凝集状態の違いによる影響を検討した。
- 1回目の試験では、粒子径の異なる3種類のアナターゼ型TiO₂粒子（一次粒子径5, 23, および154nm）を5mg/kgの用量で雄性SDラット（8週齢，体重279-335g）に気管内投与し、投与後24時間，3日，1週，および1ヶ月時点における肺組織の病理学的検査，投与後24時間および1週時点におけるBALF中の炎症細胞数および炎症バイオマーカー測定を実施した。
- 2回目の試験では、上記の一次粒子径5nmのTiO₂粒子を用いて、3段階の異なる凝集状態（二次粒子径18, 65, および300nm）を作成し、5 mg/kgの用量で雄性SDラット（8週齢，体重279-335g）に気管内投与し、投与後24時間，3日，1週，1ヶ月，および3ヶ月時点において、肺重量，肺の病理組織学的検査，およびBALF中の炎症細胞数および炎症ノミオマーカー測定を実施した。
- いずれのTiO₂粒子暴露群でも、投与後1週間あるいは1ヶ月時点までで回復する一過性の炎症反応が認められたが、一次粒子径や凝集状態によらずほぼ同じ回復傾向が認められた。しかし、投与後1週間時点までの短期の影響に着目した場合は、一次粒子径がより小さなTiO₂粒子を暴露した群において炎症反応がより大きい傾向にあった。
- 一次粒子径が同じで凝集状態が異なるTiO₂粒子を暴露したラット群間の反応を比較すると、投与後1週間までの短期の影響についてもほとんど違いが認められなかった。

安全性情報（NEDOプロ-二酸化チタン-より抜粋）

3.安全性評価（情報提供）

- TiO₂ナノ材料は化粧品として、広く利用されているが、皮膚を介した体内への取り込みについては、多くの研究がある。
- ヒトに関するデータからは、少なくとも正常な皮膚では、角質層の最外層までしかTiO₂は入らないと考えられている(IARC2010)。
- 既存の報告を総合すると、TiO₂は皮膚の深部までは浸透せず、生体への有害性はほとんどない可能性が高いと考えられている(石橋2007)。
- NEDOプロジェクト(P06041)の鳥取大学の成果報告(Adachiet a1. 2010および付録C)でも、ラットの試験で、表皮、毛包の生細胞領域への侵入は見られないという結果が得られている。