

# カーボンブラックの ナノマテリアルとしての安全性

カーボンブラック協会

# 目次

ページ

|                                   |       |       |
|-----------------------------------|-------|-------|
| 要点                                | ..... | 1     |
| 1. 初めに                            | ..... | 1～2   |
| 2. 煤の分類「煤・工業用煤と<br>カーボンブラックの関係    | ....  | 2～3   |
| 3. 煤・カーボンブラックの使用の歴史               | ..    | 3～5   |
| 4. カーボンブラック・煤の構造                  | ..... | 5～10  |
| 5. 電子顕微鏡で見た古代墨・現代墨の<br>煤とカーボンブラック | ..... | 11～12 |
| 6. 現代の身近な素材としての<br>カーボンブラック       | ..... | 13    |
| 7. カーボンブラックの規制と安全性の知見             |       | 13～20 |
| 8. まとめ                            | ..... | 21    |
| 引用文献                              | ..... | 21～23 |

## カーボンブラックのナノマテリアルとしての安全性

### -従来から使用されていたナノ材料-

#### 【要点】

- 1、カーボンブラックは、以下(1)及び(2)の理由から、近年新しく出現したナノ材料ではなく、又、その安全性に関して過去数十年に亘り世界で蓄積されてきた知見は、現在生産・使用されているカーボンブラックにも当てはまるものである。
  - (1)カーボンブラックの製法は、1940年代に確立されて普及してきた「オイルファーネス法」が基本であり、又、同時代には「アセチレン法」も確立され、その後大きく変わっていない。このため、粒子のサイズも数十年以上前からナノサイズで変わっていない。
  - (2)カーボンブラックの品質（粒子サイズ等）は、メーカーが違っても殆ど変わらない。
- 2、カーボンブラックの安全性評価に関する最新事情としては、EU CLPで制度（EU Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures 以下EU CLP規制と略す）の適用において I C B A (International Carbon Black Association)加盟メーカーや日本メーカー4社のカーボンブラックが同一物と見なされて、全ての危険有害性項目について「危険有害性非該当」として届け出られている実例がある。尚、現時点まで本届出に対して規制当局からの反論は無く、従来通りの流通が続いている。
- 3、I C B Aの検討・調査の結果においても、4カ国のカーボンブラック製造工場の労働者における疫学的調査（コホート研究）の結果でも、労働者への暴露と発がん性の因果関係は見つからなかったことが明らかになっている。
- 4、カーボンブラックの発がん性分類は、動物実験による毒性学調査・ヒトの疫学研究の結果をどのように評価するかで異なる。I A R C (International Agency for Research on Cancer)は雌ラットによる複数の発がん性研究結果で陽性が現れたため、発がん性分類を、「区分2B」とした（“ヒトに対して発がん性であるかもしれない”という区分、コーヒー等が該当）。一方、EU, 国連GHSのルールでは、ヒトでの疫学調査結果が陰性であれば、動物実験で、特に過剰投与下で陽性が現れても、そのメカニズムがヒトへの作用と関連が明らかでない限り、発がん性分類は要しないとしている。よって、EU, 国連GHSでは“区分外(not classified)”分類になっている。
- 5、日本のカーボンブラック協会としては、以上の検討に基づき次の点を強く主張するものである。
  - (1)長い歴史を持つカーボンブラックは、既に安全性についての試験結果を有しており・規制濃度が決められ、且つ法規制がなされている
  - (2)カーボンブラックは、数十年以上前から生産・使用されている材料であり、ナノサイズであるからと言って他のナノ材料と同一視すべきでなく、また、ナノサイズであることだけを理由に安全規制が強化されるべきでない。

#### 1、初めに

カーボンブラックは、1872年米国のハイドロカーボングラスブラック（Hydro Carbon Gas Black）社が、天然ガスを原料に煤（Soot）の大量生産を開始し、Carbon Blackの名称で販売したことにはじまる。このようにカーボンブラックは、工業用煤の一種としてスタートした。1910年ゴム補強材として工業用煤が有効であることが見出されると使用量は急激に増加して、それに対応して製造方法も進化して、1942年には現在の主力となる

オイルファーネス法が確立され、安全・安価な材料としてのカーボンブラックの使用が定着した。

電子顕微鏡での観察が普及し、煤・カーボンブラックの優れた黒色性・ゴム補強性がナノ材料としての特性であることがわかったのは最近である。しかし、先人は、努力を重ね優れた黒色性・優れた補強性を持つ工業材料として、煤・カーボンブラックを進化させてきた。ここでは、煤・カーボンブラックの歴史からカーボンブラックの基本構造と、及び従来から安心して使用されてきた材料で有ることを紹介したい。

## 2、煤の分類 「煤、工業用煤とカーボンブラック」の関係

煤は、炭化水素が高温で不完全燃焼すると生じる。私達のまわりでも多量の煤が発生しており、生活空間内でも多量の煤が観察される。

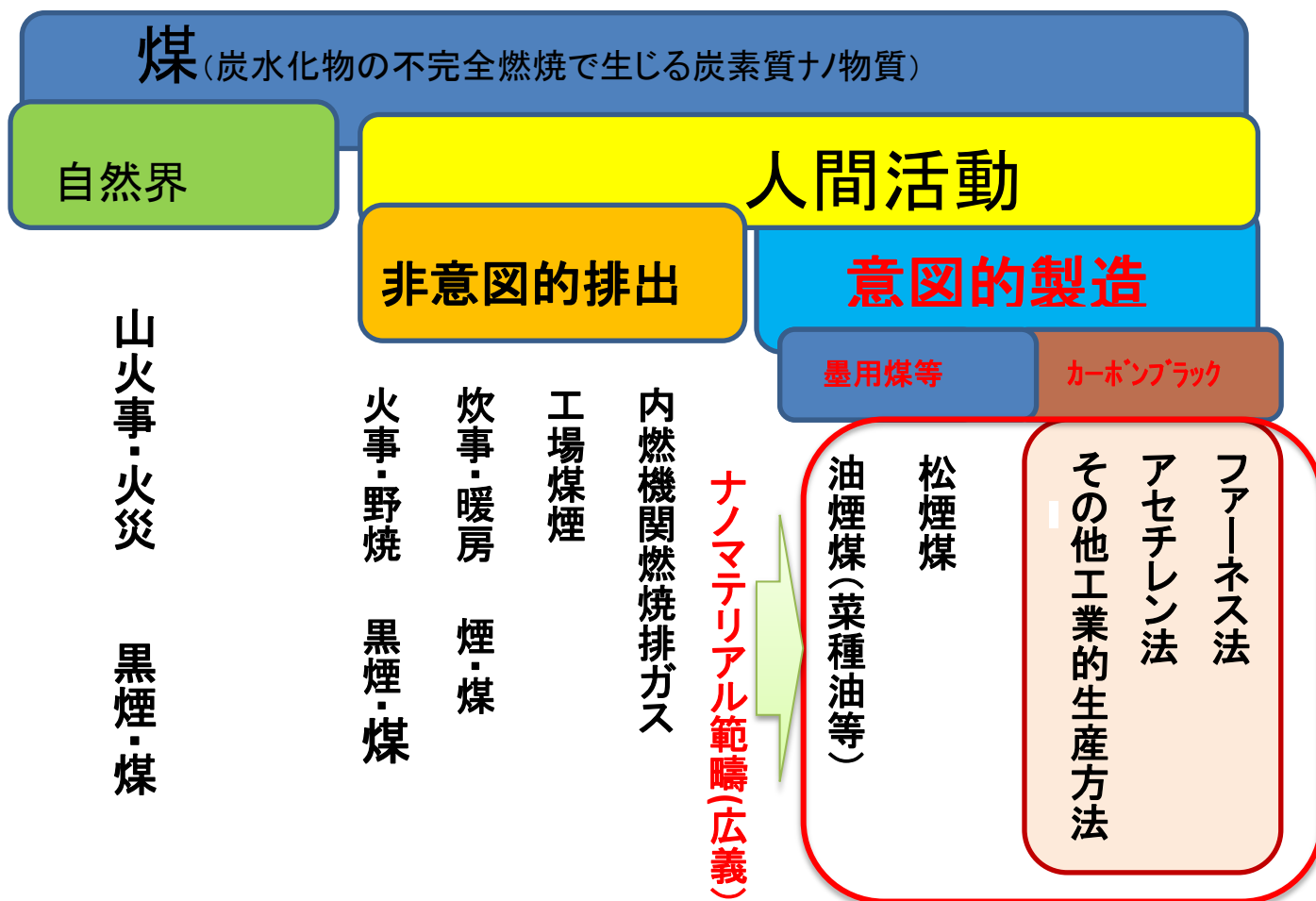


図 1 煤の分類

人間活動に伴う煤には、非意図的に生成・排出されるものと意図的に製造される煤（工業製品とする為、管理した条件で製造する煤）が有る(図 1 参照)。この内、非意図的に排出する煤は、健康に害悪も懸念される灰分・未反応油分及び付着分子等が多い、自動車排ガス・工場煤煙は、この中に含まれる(表 1 SOF ソックスレー抽出物)。一方、意図的に製造される煤・カーボンブラック（以後、図 1 に示すファーネス法・アセチレン法等現在多量に生産されている工業的煤をカーボンブラックと表記する）は、グラファイトと同様な構造を持つ安定した炭素分が主体である(表 1 純炭素参照)。

国連の経済協力開発機構（以下 OECD）は、『ナノマテリアルとは、意図的に作られる固体で大きさが X,Y,Z のどれかの次元が 1～100nm である、またはこれらの凝集体』と定義している。煤においては、図 1 の意図的に製造される材料がナノマテリアルに分類される。又、OECD は、安全性を調査するスポンサーシッププログラムの代表的ナノ物質（14 物質）の一つとしてカーボンブラックを指定した（カーボンブラックは、スポンサー国が無い場合、その後調査対象から外された）。

表 1 すすとカーボンブラックの物理・化学特性 \*1)

| 試料                            | 純炭素<br>(%) | 灰分 (%) |                       | SOF <sup>b)</sup><br>(%) | ソックス<br>レー抽出<br>物<br>(%) | 水分<br>(%) | 窒素 <sup>d)</sup><br>比表面積<br>(m <sup>2</sup> /g) | ぶどう<br>状炭素<br>(%) |
|-------------------------------|------------|--------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|-----------|-------------------------------------------------|-------------------|
|                               |            | 原試料    | トルエン抽出後 <sup>a)</sup> |                          |                          |           |                                                 |                   |
| カーボンブラック<br>N 3 5 1           | 99         | 0.27   | 0.09                  | 0.13                     | 0.05                     | 0.90      | 73                                              | 99                |
| カーボンブラック<br>R C F 4           | 99         | 0.54   | 0.27                  | 0.09                     | 0.06                     | 0.87      | 91                                              | 99                |
| 木材燃焼時のすす                      | 50         | 21.8   | 20.3                  | 15.8                     | 15.0                     | 14.2      | 3                                               | 0.024             |
| 米国石炭燃焼時の<br>すす                | 23         | 24.6   | 22.6                  | 35.6                     | 35.0                     | 19.0      | 17                                              | 0.36              |
| 英国石炭燃焼時の<br>すす                | 25         | 45.6   | —                     | 15.8                     | 14.1                     | 14.7      | < 1                                             | 0.89              |
| 米国石油炉の<br>「すす箱」のすす            | 8          | 53.8   | 40.7                  | 0.64                     | 0.50                     | 50.7      | 32                                              | 0.83              |
| ディーゼルエンジンの<br>すす              | 45         | 2.2    | 0.68                  | 51.1                     | 51.0                     | 3.6       | 72                                              | 51                |
| 都会の粉じん<br>(米国標準局が<br>決めた標準物質) | 13         | 64.6   | 57.7                  | 2.9                      | 2.7                      | 27        | 29                                              | 0.47              |

a) 塩化メチレン、トルエン及び水で抽出後の残分中の灰分

b) Soluble Organic Fraction (可溶性有機物質) 塩化メチレン抽出 4 時間 + トルエン抽出 48 時間

c) 塩化メチレン抽出

d) 塩化メチレン、トルエン及び水で抽出後更に酸洗脱灰した試料

### 3、煤・カーボンブラックの使用の歴史

煤は、紀元前の古代から文字を書くためのインキや絵具の材料に使用されていた。最も古い工業製法の記録は“Vitruvius on Architecture” (BC30～AD14)があり、早い時期から工業化がなされたことが分かる。2 世紀には紙が発明され、3 世紀には、煤を膠で固めた墨が発明された。紙・墨の使用は、記録媒体・交信手段の変革だけでなく、“書” “水墨画”として東アジアの伝統文化を形成したと考えられる。

煤は、このように身近な材料であったため使用量も増え、初期に使われた松を原料とした松煙煤だけでは間に合わず桐油・菜種油・豚油等を燃やして作る油煙煤が作られ、10 世紀には既に石油も使用されていた。

日本への墨の伝来は 7 世紀とされる。山路<sup>\*2)</sup>等は、平城京左京三条一坊十四坪の遺跡から出土した墨(720 年前後)平城京右京五条四坊三坪の遺跡から出土した墨(8 世紀半ば)の走査型電子顕微鏡による観察を行っている(図 6 参照)<sup>\*3)</sup>。この煤については、5 章で詳細に述べるが古代の煤も大きさでは、ナノ材料の範疇に入ることが分かる。

欧州では、12 世紀に紙が使用され始めると墨インクの使用も広がった。活版印刷が発明された 15 世紀以降印刷インキ用煤の生産が、ドイツ・フランス・イギリス等で始まった。当時の原料は、タール・豚油・樹脂が使われたようである。当時の手法は、ランプブラックとして分類される一連の手法である。この方法は、原料を気化

して（灯心の使用又は輻射熱での気化）燃焼させ、生成した煤を補修するものである。この方法の生産は、製品の独特な色調から日本（墨用）・ドイツ（デグッ社がランプブラックとして工業化）では現在でも使用されている。日本では平均粒子径は 50～150nm 程度、\*4) デグッ社は、60～120nm 程度である。\*5)

19 世紀アメリカで天然ガスを燃焼させ冷板に接触させて製造されるチャンネル法が開発されカーボンブラック名称で販売されるようになって、ゴムの補強効果が発見され、オイルファーネス法・アセチレン法が開発されて現在に至っている。現在カーボンブラックは、ゴム工業・印刷インキ・塗料・樹脂等々に使用され、印刷物・タイヤ・黒色樹脂等々の製品として市民生活の隅々で使用されている。カーボンブラックの世界全体の使用量は 1000 万 t を超えている。歴史を表 2 に示し、現在の使用状況の詳細を、6 章に示す。

表2 カーボンブラックの関連年表\*6)

| 歴史年代  |         | 国 名          | 用途および関連事項                                                          | 製 造 法                        | 原 料                   |
|-------|---------|--------------|--------------------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------|
| 世紀    | 年       |              |                                                                    |                              |                       |
| B. C. |         |              |                                                                    |                              |                       |
| 10    |         | エジプト         | 黒インキ（樹液に分散）、パピルス                                                   |                              |                       |
| 5     |         | 中 国          | 黒インキ（漆液に分散）、甲骨、竹簡、木簡                                               |                              |                       |
| A. D. |         |              |                                                                    |                              |                       |
| 1     |         | ローマ          |                                                                    | 家内工業的ランプブラック                 | 樹脂、松 <sup>3)</sup>    |
| 2     | 105     | 中 国          | 蔡倫：紙の抄造法を発明<br>章詠：固形墨（ニカワに分散）を造る                                   | 家内工業的ランプブラック                 | 青松 <sup>2)</sup>      |
| 3     |         |              |                                                                    |                              |                       |
| 5     |         | 中 国          | 松煙のすすをニカワで固め板墨を製作<br>板墨は木版印刷用水性インキの材料                              |                              |                       |
| 7     | 610     | 韓 国          | 僧曇徴：紙墨の技術を持って来朝                                                    | 家内工業的ランプブラック<br>家内工業的ランプブラック | 古松<br>古松（肥松）          |
| 8     | 701     | 日 本          | 大宝律令：「図書寮に造墨手をおく」                                                  |                              |                       |
|       | 734     | 日 本          | 造仏所作物帳：黒漆に掃墨使用の記述                                                  |                              |                       |
| 10    | 750年頃   | 中 国<br>中国(宋) | 木版による印刷はじまる                                                        | 家内工業的ランプブラック                 | 石油 <sup>4)</sup> 、植物油 |
| 12    | 1189    | フランス         | ヨーロッパ人による最初の製紙工場                                                   |                              |                       |
| 15    | 1447    | ド イ ツ        | Gutenberg：鉛の鑄造活字を使用した活版技術を発明                                       |                              |                       |
| 16    |         | 欧 州          | 印刷インキ普及（植物油に分散）                                                    |                              |                       |
|       |         | 日 本          | 製墨：寺僧より町の墨屋に移り始める                                                  |                              |                       |
| 17    |         | 欧 州          | 印刷インキ普及（植物油に分散）                                                    | 家内工業的ランプブラック<br>家内工業的ランプブラック | タール<br>魚油、石油          |
| 18    |         | 英、米          | 産業革命始まる                                                            |                              |                       |
| 19    | 1830～   | 欧 州          | 産業革命の波及                                                            |                              | タール                   |
|       | 1880年頃  | 米 国          | 高速度印刷インキ（鉱物油に分散）                                                   |                              |                       |
|       | 1892    | 米 国          |                                                                    | Mc Nutt チャンネル法発明             | 天然ガス                  |
|       | 1895    | フランス         | 空気入り自動車タイヤ出現                                                       |                              |                       |
| 20    | 1910年頃  | 米 国          | ゴムに補強材として配合開始<br>合成ゴム・天然ゴムの輸入途絶に対処するべく、国家管理のもとで合成ゴム工業を育成（第2次大戦に対応） |                              |                       |
|       | 1940～45 | 米 国          |                                                                    |                              |                       |
|       | 1947    | 米 国          |                                                                    | Phillips社オイルファーマネス法による製品販売開始 | 芳香族系重質炭化水素            |
|       | 1950～   | 先 進 国        | 米国以外の先進国において、自動車の本格的普及がはじまる<br>オイルファーマネス法の普及始まる<br>プラスチックの普及はじまる   |                              |                       |

#### 4. カーボンブラック・煤の構造

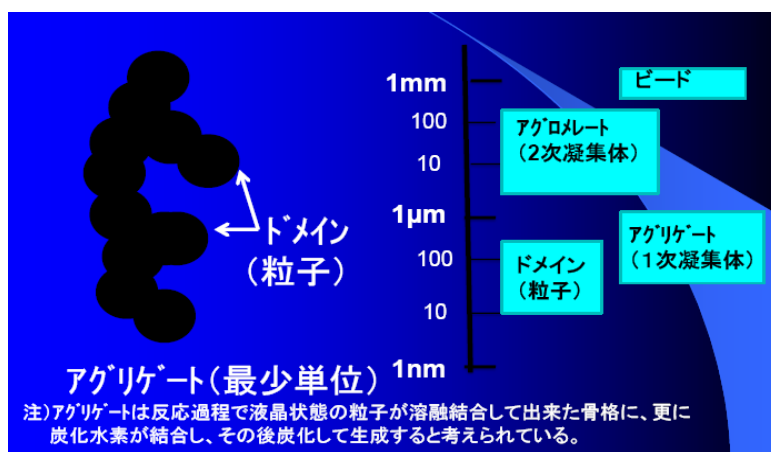


図2 カーボンブラックの構造

カーボンブラック構造の概念図と寸法を図 2 に示す。

カーボンブラックの分解できない最小単位は、図 2 に示すアグリゲートである。尚、その一部分（ドメイン）を粒子と通称する。この粒子は、ナノマテリアルで最小単位として定義される粒子に該当して考えられるがあくまでもアグリゲートの一部である。ドメインの径及びアグリゲートの長さは、かなりコントロールすることができ、球形の物も製造可能である。アグリゲートを構成するのは、炭素 6 員環（黒鉛の成分と同じもの）及び炭素 5 員環で有る。表面には、水素官能基及び少量の酸素系官能基が有る。安定な炭素 5 及び 6 員環を基本構造とするカーボンブラックは、化学的に安定で毒性も低い。アグリゲートは、ファン・デルワールス力等の物理的な力により 2 次凝集体（アグロメレート）を構成する。

ナノ単位の粒子は、相互が近接するため、結合強度は強く、一般の状況では 2 次凝集体を完全にバラバラにすることは難しい。

カーボンブラックの製品は、飛散防止のため 1mm 程度のビードという形で、輸送販売されることが殆どである。カーボンブラックの電顕写真を図 3・4・5 に示す。電子顕微鏡には、対象物に電子線をあて透かして（内部を）観察する透過型電顕（以下 TEM）と対象物に電子線をあて表面を観察する走査型電顕（以下 SEM）がある。ここでは、両手法を並べて記載する。（図 4 は、TEM のみ記載）

図 3 はファーネス法で作られたゴム用カーボンブラックを記載する。ゴム用カーボンブラックは、多くの品種が有るが、ここでは大粒子径であるファインサーマル級（算術平均粒子径 85nm）、古くから使用されていた GPF(General Purpose Furnace)級（算術平均粒子径 59nm）、カーボンブラックの品種の中で使用量が最も多い HAF(High Abrasion Furnace)（算術平均粒子径 31nm）を代表例とし掲載した。（注 新日化カーボン(株) 記載 HTC・ニロンは商標 粒子径は同社測定）

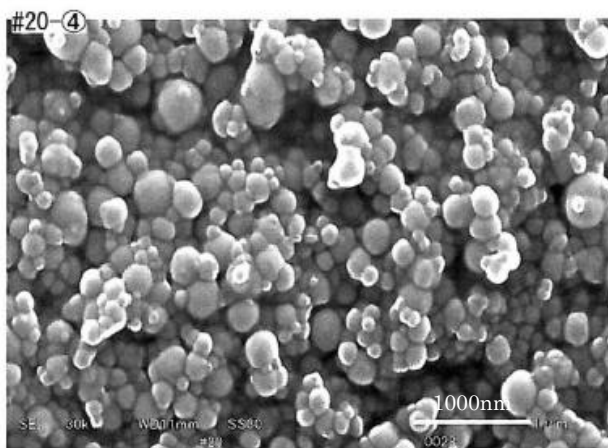
図 4 はファーネス法で作られたカラー用カーボンブラックを記載する。MCF(Medium Color Furnace)及び HCF(High Color Furnace)の代表製品を掲載した。（注 三菱化学(株)写真提供）

又、図 5 はアセチレン法で作られた導電用カーボンブラックを掲載する。ここでは一般品（算術平均粒子径 35nm）、低比表面積品 HS-100（算術平均粒子径 48nm）、高比表面積品 FX-35（算術平均粒子径 23nm）、を掲載した。（注 電気化学(株) 記載は商標 粒子径は同社測定）

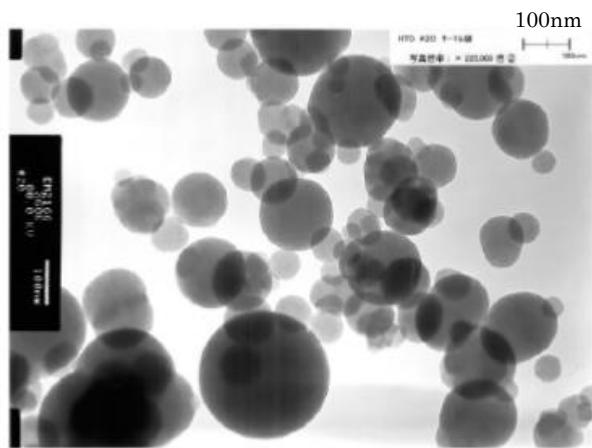
図 3 の写真 2 のファインサーマル級カーボンはボールの様に球状のものがほとんどであり、つながって見えるのは、観察膜の厚み方向に有る観察物が重なって見えるだけである。他の写真は、全てアグリゲート構造に成っている。どの写真でもドメイン(粒子)の平均径は、10~100nm の領域に含まれている(スケールは各写真に掲載)。

SEM 写真は、詳細な粒子径を測定するのには適さないが、ドメイン(粒子)の部分が丸く見えるので大まかな分類をすることは可能である。この SEM 写真で墨の原料とし昔から使用されてきた松煙煤・油煙煤を観察し図 6 に示す。（注 (株)墨運堂製 粒子径は同社測定）。油煙煤は、カーボンブラックの HAF 級カーボンブラックに近い粒子径を持つことが解る。松煙煤は、ファーネス法と比較すると広い粒子径分布を持つことが特徴と成っている。小さな粒子径のものは 20nm のものもある。このように詳細な構造を見ても従来から使用されてきた松煙煤・油煙煤と現代の煤であるカーボンブラックは、粒子径及び構造の差異が少なく、ともにナノマテリアルに分類される構造であることが分かった。\*注

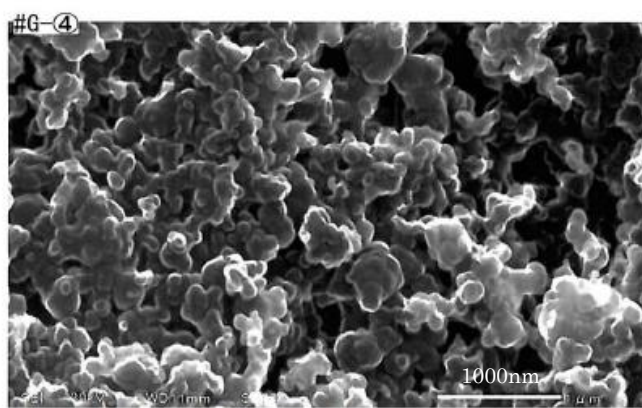
\*注 カーボンブラックは、現代の工業技術を駆使して作られているため、大きさは煤と同等であるが、表面に付着している有害成分の割合は、より少ない。



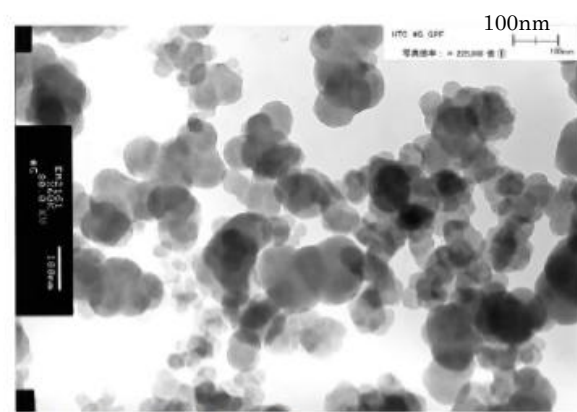
1 ファインサーマル級 (HTC#20) SEM 写真



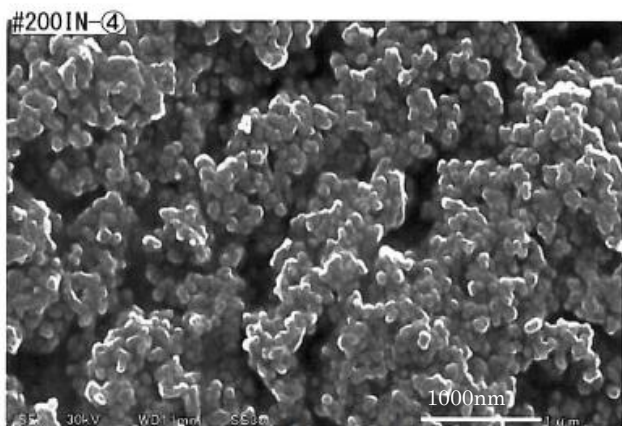
2 ファインサーマル級 (HTC#20) TEM 写真



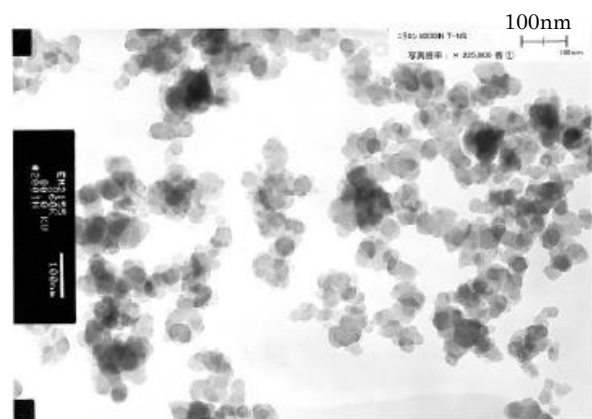
3 GPF 級 (HTC#G) SEM 写真



4 GPF 級 (HTC#G) TEM 写真



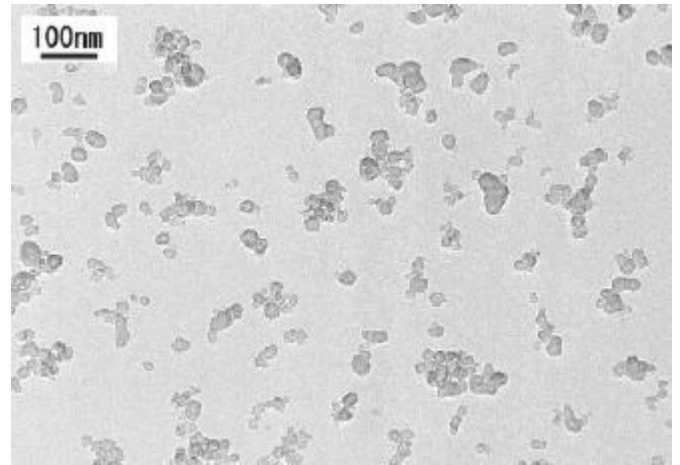
5 HAF 級 (ニッポン#200IN) SEM 写真



6 HAF 級 (ニッポン#200IN) TEM 写真

図3 ゴム用カーボンブラック (ファーネス法) 電顕写真

MC F級 TEM 写真



HCF級 TEM 写真

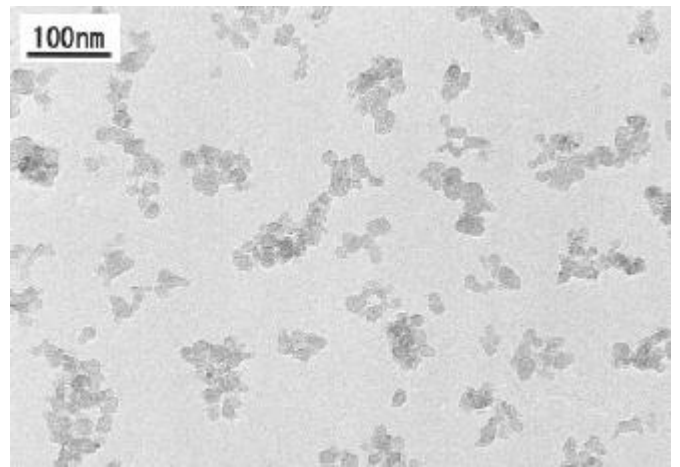
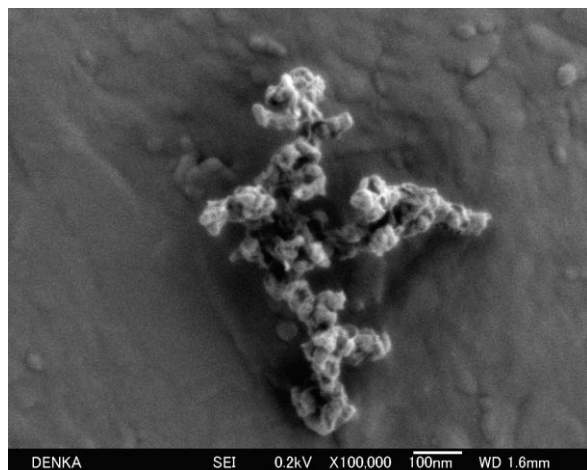


図4 カラー用カーボンブラック（ファーネス法）電顕写真

[SEM写真]

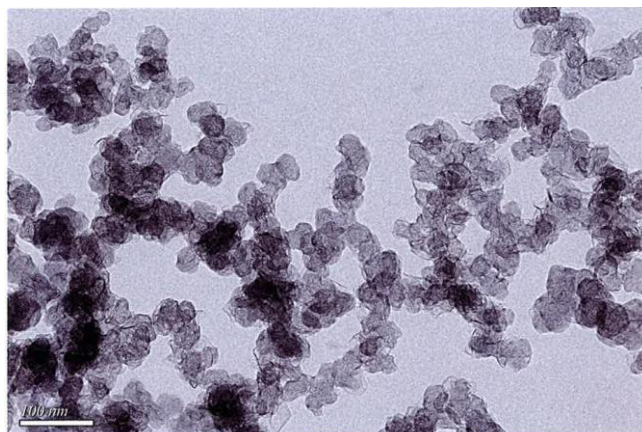
一般品（商品名デンカブラック粉状）

比表面積；70m<sup>2</sup>/g



[TEM写真]

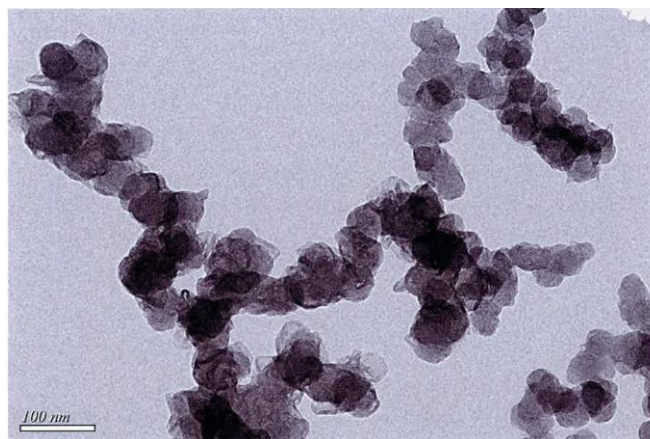
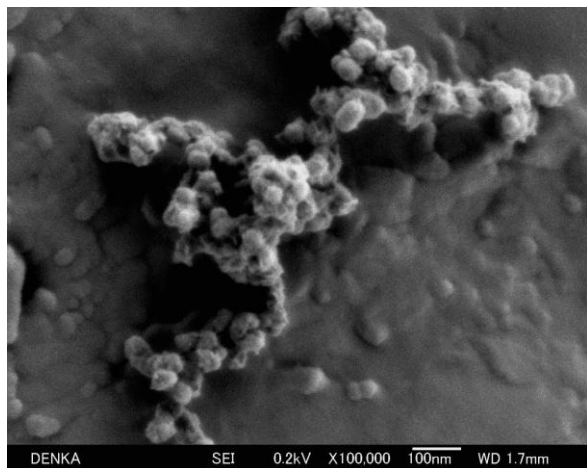
同左



低比表面積品（商品名デンカブラック HS-100）

比表面積；40m<sup>2</sup>/g

同左



高比表面積品（商品名デンカブラック FX-35）

比表面積；135m<sup>2</sup>/g

同左

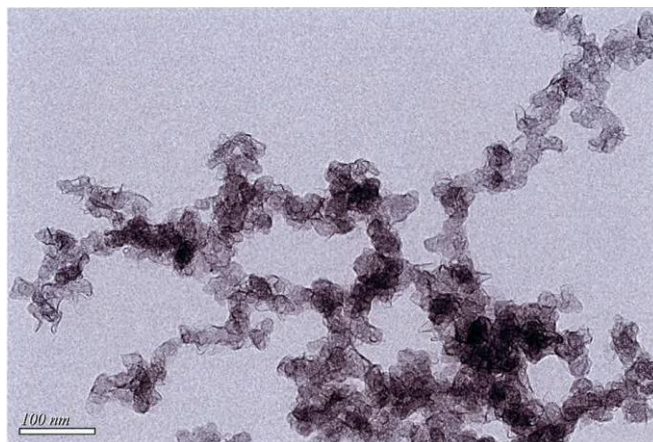
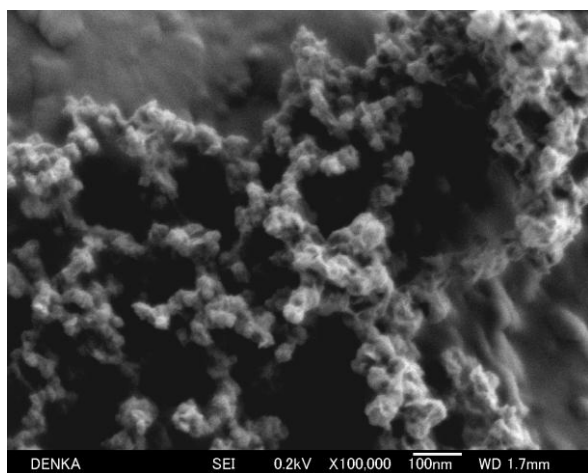
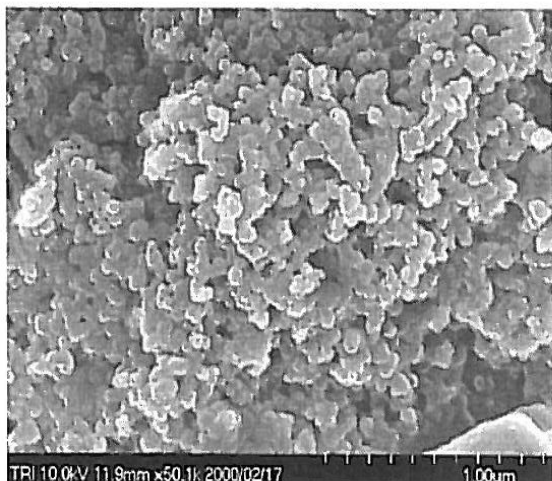
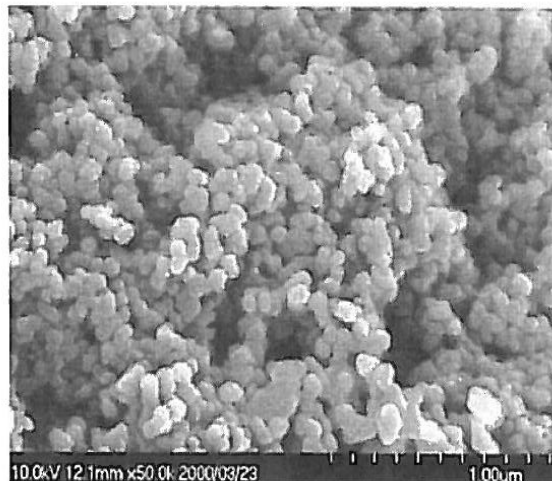


図-5 導電性カーボンブラック（アセチレンブラック法）電顕写真



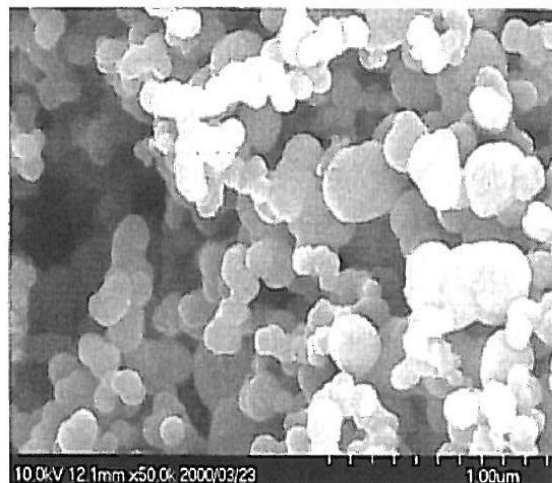
植物性油煙手焼き 原料:菜種油  
菜種油を灯芯で燃焼させ、採取する。

粒子径 15~50ナノメートル  
細かい粒子がくっ付いて一つの塊を形成しています。  
この系統の煤は茶系です。

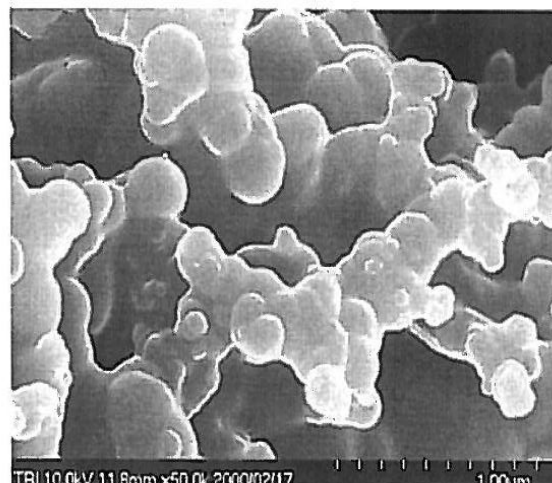


油煙機械焼き 原料:菜種油  
※チャンネルブラック方式で採煙。

粒子径 30~80ナノメートル  
細かい粒子がくっ付いて一つの塊を形成しています。この系統の煤は茶系です。  
※炎を金属面に衝突させてすすを生産する方法で、ローラ方式とディスク方式があります。



松煙障子焼き 原料:松の幹  
1間四方の障子小屋で焚いた煙  
粒子径 20~300ナノメートル  
粗い粒子と細かい粒子がくっ付いて一つの塊に形成されています。  
この系統の煤は青から赤系まであります。



松煙直火焼き 原料:松の根  
松の根を細割にしてそのまま燃やして採煙する。  
粒子径 20~300ナノメートル  
大きい粒子と細かい粒子が混在し、それぞれがくっ付いて巨大な塊を形成しています。  
一つの塊は1マイクロメートル(ミリミクロン)以上。この系統は煤は青系。

図-6 現代の墨用煤（油煙・松煙）SEM 写真

## 5. 電子顕微鏡で見た古代墨・現代墨の煤とカーボンブラック

墨は、煤 10 に対し膠（にかわ）6 と香料（全体の 0.3～0.6%）を混練し、型に入れてプレスし成形して乾燥させたものである。個々の工程には、細心な配慮がなされており、詳細は参考文献\*7を参照されたい。

図 7 に示した、走査型電子顕微鏡（以下 SEM と記す）データに示した評価試料は以下のものである。

注）下記（1A・2B・・・）は写真番号を示す。

1A：下総国分僧寺出土土器（8 世紀後半） 倍率 20,000 倍 縮尺 0～1  $\mu$ m 参照

2B：A に現在の松煙墨塗ったもの 倍率 20,000 倍 縮尺 0～1  $\mu$ m 参照

注：松煙墨は松煙煤を原料とした墨

3C：A に現在の油煙墨塗ったもの 倍率 20,000 倍 縮尺 0～1  $\mu$ m 参照

注：油煙墨は油煙煤を原料とした墨倍率

4D：下総国分僧寺出土土器の墨痕（8 世紀後半）倍率 20,000 倍 縮尺 0～1  $\mu$ m 参照

5E：同出土の墨書土器（土師器：8 世紀代）倍率 20,000 倍 縮尺 0～1  $\mu$ m 参照

6F：平城京左京三条一坊十四坪出土の墨 倍率 20,000 倍 縮尺 0～1  $\mu$ m 参照

7G：平城京右京五条四坊三坪出土の墨 倍率 20,000 倍 縮尺 0～1  $\mu$ m 参照

8F：平城京左京三条一坊十四坪出土の墨 拡大写真 倍率 50,000 倍 縮尺 0～0.5  $\mu$ m 参照

9G：平城京右京五条四坊三坪出土の墨 拡大写真 倍率 50,000 倍 縮尺 0～0.5  $\mu$ m 参照

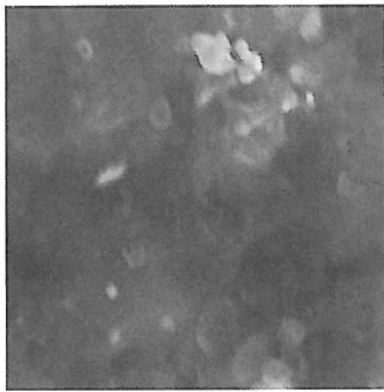
表記の試料観察は、日本電子 JSM5410LV を使用した。

既に記載したように OECD の定義では、ドメインの径が 1～100 nm (10%以上含まれることが必要)に含まれれば構造体全体の大きさに係わらずナノマテリアルとして分類される。従って、写真の丸い凸の径によりナノマテリアルか否かの判定を行うことができる。山路は、写真より F は 100～150nm 前後の粒子径のものが多く、G は 10～100nm 前後の粒子径のものが多いとしている。F でも 100nm 以下の粒子径のものも見られ、OECD 定義では両方の古代墨共にナノマテリアルに含まれる可能性は大きい。

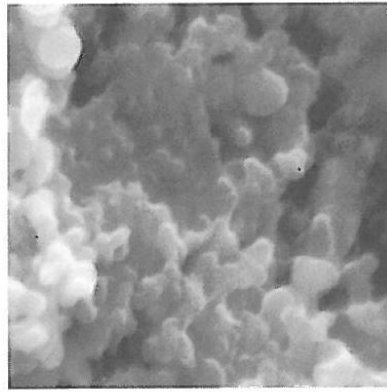
煤・カーボンブラックの黒色は、粒子径が小さく、粒子径分布がシャープなほど色が黒くなる。又、粒子径の大小により底色（青っぽい黒か、赤っぽい黒か）は決まる。一般に小粒子径では赤っぽく見える。現在の油煙煤は、粒子径が小さく、均一化し黒色度を増加しているように見える。一方では、昔ながらの松煙煤が独特な色調から好まれ、現在でも使用されている。このことは、先人が 1000 年以上延々と煤を使用して、改善を図ってきたことを伺わせるものである。

墨用の煤及び墨は、このように古くからの技術を伝承しながらも創意工夫が図られている。安全性についても配慮がなされていると考えている。

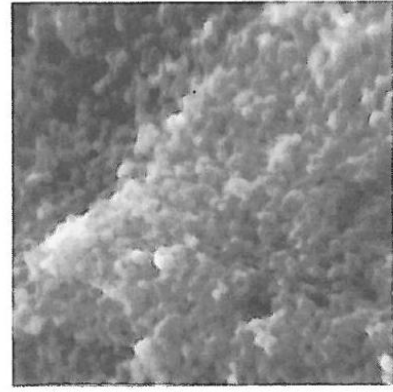
尚、山路等は、古代の墨の透過型顕微鏡写真の観察も計画しており、古代の煤の実態がより明らかになると考えられる。



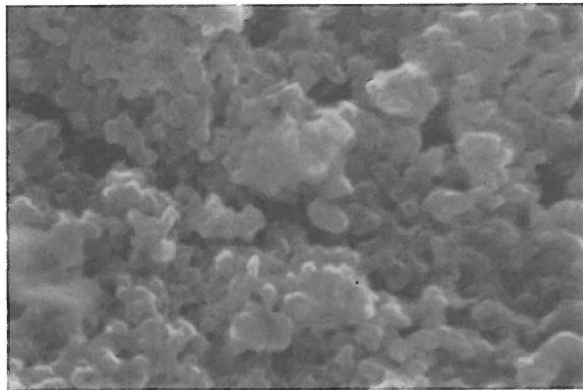
1 A : 土師器の表面



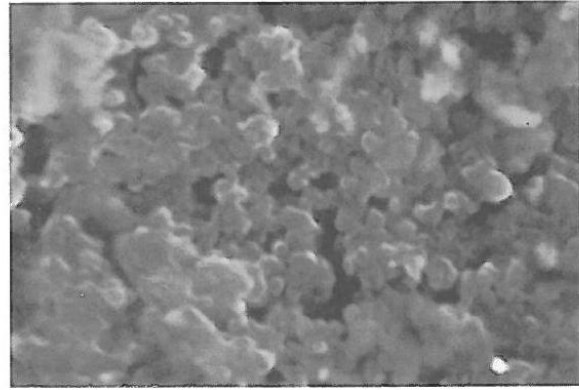
2 B : 現在の松煙墨



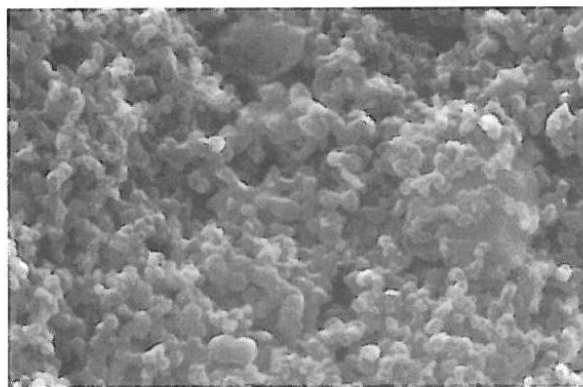
3 C : 現在の油煙墨



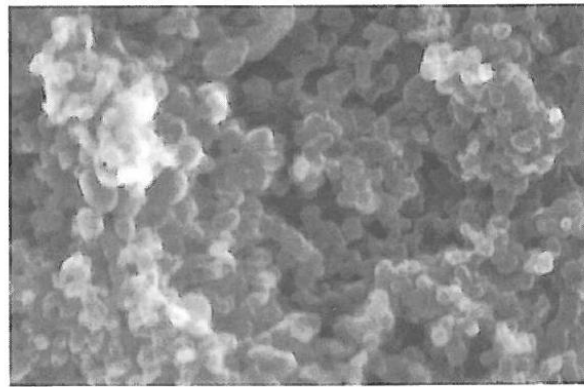
4 D : 土師器の墨痕



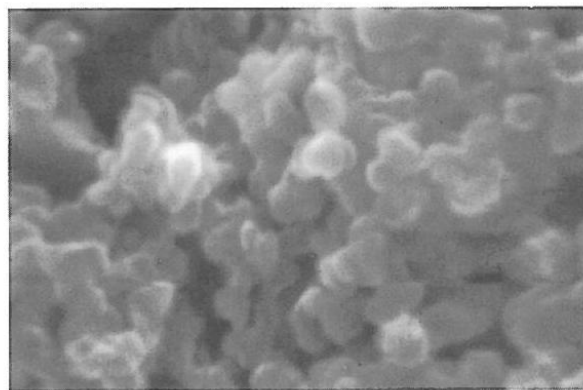
5 E : 墨書土器墨書



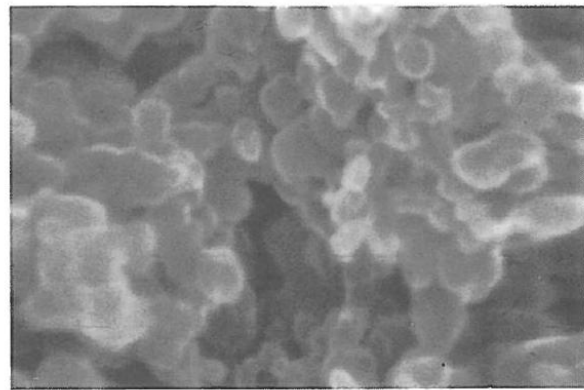
6 F : 平城京出土の墨 1



7 G : 平城京出土の墨 2



8 F の拡大



9 G の拡大

1  $\mu\text{m}$  0.5  $\mu\text{m}$

図 7 古代墨用煤の粒子 (SEM 写真)

## 6. 現代の身近な素材としてのカーボンブラック

カーボンブラックは、タイヤ等のゴム製品に使用されているだけでなく、印刷インキ・トナー・黒い色に着色された樹脂・液晶のブラックマトリックス…等々日常生活で身の周りにある黒色製品には“含まれる”といっても過言ではないほど身近な素材である。生産量は全世界での、1000万T/年を超えており、含有製品は億トンの単位になるかもしれない。

この様にカーボンブラックが長期間・大量に使用されてきた背景には、

- ① カーボンブラックのゴム補強性・黒色度及び樹脂等への導電性付与性能が他の材料より大幅に優れている。
- ② 管理された条件下で作られ、安全な材料である（7章で詳細に述べる）。
- ③ 高温の熱分解反応（炎の中）で容易く・大量に合成される。

①の例としてインキ・塗料・トナー等で使うカラー用カーボンを考える。カーボンブラックは、1%前後でも非常に優れた黒色を出すだけでなく、退色が殆どない。更に、樹脂との親和性が高い為、トナー印刷物中のカーボンブラックは、樹脂中に分散しておりカーボンブラックが飛散することもなく、手で触っても手が汚れることはほとんどない。このように優れた製品特性を持ちかつ安価で・大量に使用されるカーボンブラックは、生活に身近な・代替え材料が見当たらない素材である。

## 7. カーボンブラックの規制と安全性の知見

### 7.1 カーボンブラックの安全性を考える上で念頭に置かれるべき特徴

①製法は、オイルファーネス法、アセチレン法ともに1940年代に確立されて普及しており、現在の生産方法も基本的に変わらない。このため、粒子サイズも数十年前からナノサイズである。

②各メーカーが生産するカーボンブラックの“性状（粒子サイズ等）”は、ほとんど同一である。

①と②より、過去数十年の間に世界中で集積されたカーボンブラックの安全性に関する知見は、現在生産・使用されているカーボンブラックにも当てはまる特徴である。

### 7.2 カーボンブラックの安全性の評価に係わる最新の国際動向及び安全知見。

#### 7.2.1 カーボンブラックのEU CLP規制<sup>8)</sup>

日本のカーボンブラックメーカー4社が、EUに輸出しているカーボンブラックのREACH登録を実施している。REACH登録の際に、REACH規則により求められている反復投与毒性、発がん性、生殖発生毒性等の試験結果を提出している。こうした危険有害性情報を踏まえてREACH登録各社が欧州化学品庁(ECHA)に届出たCLP分類の結果は、先行登録したEvonik Degussa GmbH（現：オリオンカーボンブラック）社が届出たCLP分類の結果と同様に「危険有害性非該当（not classified）」（CLP規則で取り上げている全ての危険有害性項目に関して注意すべき危険有害性はないとの結果）であった。尚、現時点において、本届出に対して規制当局からの反論は無く、従来通りの流通が続いている。

#### 7.2.2 カーボンブラックの発がん性

##### 7.2.2.1 概要

カーボンブラックの発がん性は、実験動物への肺吸入による毒性学的研究、ヒトのコホート研究（特定の集団の健康状態を、長期間にわたり調べ、疾病とその要因を生活習慣や環境との関連から調査する研究）による疫学的研究が数多く行われている。雌ラット、マウス、ハムスターを使用した動物実験では、吸入による肺過負荷条件下で、雌ラットのみに肺腫瘍が見られた。カーボンブラック工場労働者を対象としたコホート研究では、暴露と肺がんの発生率に因果関係は見いだせなかった。各評価機関は、これらの研究結果に基づき発がん性を分類し、公表している。IARCではカーボンブラックの発がん性を、（ヒトにおいては、十分なエビデンスが無いとしながらも）、雌ラットにおいて発がん性の十分なエビデンスがあるとして「ヒトに対して発がん性を示す可能性がある」という2Bに分類した。一方、CLP、及び国連世界調和システム（GHS）に従うと、「動物毒性試験で肺腫瘍が見ら

れたのは、非水溶性微粒子を肺に過負荷投与した時に発生するラット特有の現象である。」こと及び疫学的調査結果から、カーボンブラックへの発がん性分類は必要とされない。ICBA では EU・GHS のルールを支持している。カーボンブラックの発がん性評価に関し、各評価機関の分類は以下の様になっている。

#### UN GHS 及び EU CLP 評価基準に基づく評価

| 評価基準                                 | 評価                                                                                                                                                                      |
|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 国連世界調和システム（ルール）（UN GHS）              | 区分外(not classfiied)（評価機関：国際カーボンブラック協会(ICBA)）<br>根拠：動物実験で有害影響が見られたが、その機構及び作用モードにおいてヒトへの関連性が十分でないため有害であると分類すべきでない。                                                        |
| 欧州連合 物質及び混合物の分類、ラベル、包装に関する規則（EU CLP） | 区分外(not classfiied)（評価機関：カーボンブラックコンソーシアム(CB4REACH)）<br>根拠：実験動物における肺過負荷の条件下で示される発がん性が、動物の種に特有な機構によるものであるとき、ヒトへの関連において作用機構上明らかではなく、有害であると分類すべきでない。CLP中の危険物質リストには記載されていない。 |

#### 発がん性評価機関による評価

| 評価機関及びルール            | 評価結果                                                                                         |
|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 国際がん研究機関（IARC）       | 総合評価：2B ヒトに対して発がん性があるかもしれない<br>評価理由：発がん性に関し、実験動物の研究では十分なエビデンス（証拠）があるが、ヒトにおいては、十分なエビデンスが無い。   |
| 米国産業衛生専門家会議（ACGIH）   | A3：動物で発がん性が確認されているが、ヒトへの関連性は知られていない。                                                         |
| 日本産業衛生学会             | 第2群B：許容濃度等の勧告（2011年度）－疫学研究からの証拠はないが、動物実験からの証拠が十分である。                                         |
| アメリカ合衆国環境保護庁（EPA）    | 物質の発がん性を評価するデータベース（IRIS-Integrated Risk Information System）に記載されていない。                        |
| 米国国家毒性プログラム（NTP）     | 発がん性物質報告書（Report on Carcinogens；RoC）に記載されていない。                                               |
| 米国国立労働安全衛生研究所（NIOSH） | 0.1重量%以上の多環芳香族炭化水素（Polycyclic aromatic hydrocarbon、PAHs）を含有するCBを「職業性がんを起こす可能性物質のリスト」に収載している。 |

#### 7.2.2.2 動物実験（毒性学研究）

##### 7.2.2.2.1 経口投与

マウスおよびラット<sup>9)</sup>に2年間にわたって経口投与されたが、腫瘍発生率の増加は認められなかった。

##### 7.2.2.2.2 吸入試験

マウス、ハムスター、ラット(オス、メス)に対する吸入試験から以下の結論が導かれる。

第一に、長期にわたる高濃度のカーボンブラックの吸入は、肺胞からの不溶性粒子の排除の遅延と粒子の顕著な

滞留をもたらす。この現象は、「肺過負荷」と呼ばれ<sup>10)</sup>る毒性の低い様々な吸入性不溶性粉塵によく見られる現象である。ラットでは、このような肺への高負荷の結果、持続的な炎症が引き起こされ、それによって炎症が促進され、上皮過形成、肺線維症などが発生する。

第二に、ラットは、カーボンブラック過負荷の影響に対して、他種（マウス、ハムスター）よりも感受性が高く、雌ラットは雄ラットよりも顕著な反応を示す<sup>11)</sup>。長期間の試験において、肺腫瘍の発生が有意に増加する傾向が見られたのは雌ラットのみであった。

不溶性粉塵が肺に吸引されるとき、霊長類<sup>12)</sup>やヒト<sup>10)</sup>における、粉塵の肺沈着、排泄形態、組織の反応は、ラットとは明らかに異なる。こうした違いは、肺過負荷条件下で腫瘍が発生するというラットの特異性を際立たせている。Mauderly は、ラットによる動物試験結果を、種を超えて人に与える影響の推定に用いることの妥当性に疑問を投げた<sup>13)</sup>。米国産業衛生専門家会議（ACGIH）は、Mauderly の見解を支持し、2011 年発行のカーボンブラックの TLV（閾値）文書において、“ラット”による肺過負荷条件下での実験結果をそのまま人に適用するには疑問がある。以上を考慮して、分類を 3 とした。

### （１） マウス

濃度 7.4-12.2mg/m<sup>3</sup> のファーンズ法カーボンブラックに暴露させる吸入試験では、暴露されたグループに体重の減少が見られ、若干の腫瘍も見られたが、暴露されていないグループ（コントロール）との統計的差異は見られなかった<sup>14)</sup>。

### （２） ハムスター

高濃度（57-110mg/ m<sup>3</sup>）のファーンズ法カーボンブラックに暴露させる吸入試験によって、喉頭がん、気管支の腫瘍は見られなかった<sup>15)</sup>。

### （３） ラット

ラットを対象としたカーボンブラックの吸入暴露試験は、ファーンズ法カーボンブラックを使用して、いくつかの暴露濃度（2.5mg－50mg/ m<sup>3</sup>）、暴露パターンで行われている。これらの試験から以下の結果が導かれた。この結果を基に IARC は、カーボンブラックを発がん性 2 B の分類した。

- Dungworth<sup>16)</sup>、Heinrich<sup>14)</sup>らは、雌のラットを用い 6 mg/M3 の濃度で、2 つのグループをそれぞれ、43 週間と 86 週間暴露させた。43 週暴露グループは肺腫瘍率が 18%で、86 週暴露グループが 8%で、長期間暴露の方が肺腫瘍率は低かったが、統計上この差異は重要では無く、肺腫瘍発生した事実が重要としている。Dungworth<sup>16)</sup>、Heinrich<sup>14)</sup>らは雌のラットを用い、平均 11.6 mg/ m<sup>3</sup> の濃度で 24 か月暴露させたところ、暴露グループの死亡率は 56%で（非暴露グループ（コントロール）は 42%）であった。その後暴露を止め、清浄空気下で 6 か月置かれたが、30 か月目の死亡率は暴露グループで、92%、コントロールは 85%で、暴露グループの死亡率が高くなった。また暴露グループでは 39%に肺腫瘍が発生した。
- Maudely<sup>18)</sup>、Nikula<sup>17)</sup>はオス、メスのラットを用い、2.5mg/ m<sup>3</sup> と 6.5mg/ m<sup>3</sup> の吸入濃度で、24 か月（16 時間/日、週 5 日）暴露させる試験を実施した。この結果；
  - ☆ オス、メスとも暴露により、平均寿命が短縮し、高吸入濃度のグループの方がこの傾向が顕著であった。
  - ☆ オス、メスとも暴露により体重の減少が観察され、22 か月後では、高吸入濃度ではオス、メスの減少率は、それぞれ 14%と 16%減であった。低濃度グループではオス、メスの減少率は 10%以下であった。

- ✧ 暴露により、肺に進行的にカーボンブラックの蓄積が起こり、高濃度グループではメスの肺負荷が 30mg/g で、蓄積量がオスよりも 50%多くなっていた。低濃度グループでも蓄積は発生し、蓄積量は高濃度より低く、またメスの方が大きな蓄積量を示した。
- ✧ ラットの肺の調査から、メスのラットにおいて線腫及び線がんが確認され肺腫瘍は高濃度グループで 26.7%、低濃度では 7.5%であった。オスにおいては統計上意味のある肺腫瘍発生は見られなかった。

#### 7.2.2.2.3 気管支内投与

雌のラットに生理食塩水中にカーボンブラックを懸濁させ、気管支内に投与した試験では、各種濃度において、肺腫瘍の発生率の増加が認められた<sup>19)</sup>。

#### 7.2.2.2.4 皮膚接触

オイルに懸濁させたカーボンブラックをマウスの皮膚に塗布する試験を実施した。その結果皮膚に対する発がん性への影響は、認められなかった<sup>20)</sup>。なお同試験において、カーボンブラックのベンゼン抽出物の塗布試験では、皮膚腫瘍の発生が認められた。

#### 7.2.2.2.5 皮下注入

マウスにベンゾ[a]ピレン、その他 PAH を 6 種類加えたを添加したカーボンブラックを皮下注入した試験では、多環芳香族炭化水素を含有するカーボンブラックを注入したマウスに局所的に腫瘍を発生させた。多環芳香族炭化水素を添加していないカーボンブラックでは腫瘍の発生は認められなかった<sup>21)</sup>。

#### 7.2.2.3 疫学調査

カーボンブラック生産工場での肺癌死亡率の疫学調査は米国、ドイツ、英国でのカーボンブラック工場の労働者に対して行われた。これらの研究は各機関の発がん性評価で検討され、カーボンブラックへの暴露と肺がんの発生率に因果関係は見いだせなかったと結論付けられている。

#### 死亡率調査結果

|      | 米国                                                     | ドイツ                             | 英国                              |
|------|--------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 対象工場 | 米国のカーボンブラック 18 工場                                      | ドイツカーボンブラック 1 工場                | 英国の 5 工場（工場は現在、全て閉鎖されている。）      |
| 対象者  | 1935 年から 2003 年の間の雇用労働者（製造関係作業者のみ）、5011 名が参加、うち 6% は女性 | 1976-1998 の間に就業した、1528 名の労働者が対象 | 1951-1996 の間に就業した、1147 名の労働者が対象 |
| 調査期間 | 労働者に付き、平均 29 年の追                                       |                                 |                                 |

|      |                                                                                                 |                                                                                            |                                                                                          |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
|      | 跡調査を実施                                                                                          |                                                                                            |                                                                                          |
| 調査結果 | カーボンブラック工場雇用労働者の中で、暴露によるガン発生率の増加は認められない。<br>SMR（標準化死亡率）は 0.85（127 例、95%CI(注)：0.71, 1.00）と算出された。 | 調査対象母集団で肺ガン発生増加が認められた（SMR は 1.83（50 例、95%CI(注)：1.34, 2.39）が、カーボンブラックへの暴露との間に正の相関は認められなかった。 | ガン発生率の増加が認められたが(SMR は1.73 (61例、95%CI(注)：1.32, 2.22))、カーボンブラックへの暴露によるものとは関係付けなかった。        |
| 説明   | 初回暴露からの経過時間や暴露期間との間にいかなる傾向も認められなかった。                                                            | 調査対象母集団の以前の職場での、アスベスト及びその他既知発癌性物質への事前暴露が死亡率の増加に貢献したと考えられている。                               | 調査対象母集団で肺ガンの発生増加が認められた<br>この調査では、その他要因(喫煙、アスベストへの暴露等以前の勤務地での発がん物質暴露)により死亡率が増加したと考えられている。 |

(注)：95% C. I, confidence intervals (信頼区間)

#### 7.2.2.3.1 UN GHS 及び EU CLP 評価基準に基づく評価

##### (1) 国連 世界調和システム (UN GHS)

ラットにおいて、カーボンブラックは「肺過負荷」の条件下で、肺に刺激、細胞増殖、繊維形成、さらには肺腫瘍を発生させたが、この反応は主としてラット、特に雌のラットに現れる種特異的な現象であり、ヒトへの関連は知られていない<sup>11)</sup> この研究結果は、UN GHS (Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals—化学品の分類および表示に関する世界調和システム) によるカーボンブラックのラベル表示にも影響する。UN GHS では、「動物実験で、動物に現れる影響の作用機構が、ヒトの代謝においてそのまま適用するのに疑問がある場合、動物実験よりも低い発がん性分類を採用する。また作用形態または作用機序が人に該当しない場合は、その物質が有害であるという分類はしない<sup>22)</sup>」としてあり、カーボンブラックでは、ラットの実験で得られる有害影響の発生機構において、ヒトへの関連性が十分でないため、ICBA では UN GHS ルールに則り、有害であると分類すべきでない<sup>23)</sup>と判断している。

##### (2) ユーロパユニオン (EU CLP)

EC 圏で全ての化学物質の分類と表示に適用される「(CB4REACH) は一物質及び混合物の分類、ラベル、包装に関する規則<sup>30)</sup>」では、動物実験で、特定臓器への発がん性が認められたとしても、それがその動物の種に特有な機構によるものである時、それをヒトへの有害性を予測する根拠として用い分類しないというルール (CLP Annex I, 3.9.2.8.1. (e)) があり、とくに「肺過負荷」の条件下の動物実験データはその立場から、カーボンブラックは発がん性分類の対象外である。カーボンブラックコンソーシアム (CB4REACH) は CLP 規則に則り、発がん性分類において有害であると分類すべきでない<sup>23)</sup>と結論し、2009 年に CB4REACH メンバーにより欧州化学品庁に提出、受理されている。カーボンブラックは、CLP 規則

<sup>30)</sup>中の「List of harmonised classification and labelling of hazardous substances(危険物質リスト)」には含まれない。

#### 7.2.2.3.2 各機関の発がん性評価結果

##### (1) 国際がん研究機関 (IARC)

世界保健機関 (WHO) の外部組織である、IARC<sup>32)</sup>は英国<sup>23)</sup>、ドイツ<sup>24)</sup>、北米<sup>25)</sup>で労働者を対象に行われたヒトの癌リスクに関する疫学評価結果 (コホート研究調査結果) を評価し、ヒトにおけるC Bの発癌性を証拠立てるには不十分であると結論した<sup>26)</sup>。しかしながら、カーボンブラックのラットでの吸入実験研究結果<sup>16)17)27)</sup>は発がん性の証拠(エビデンス)として十分であると、発がん性分類グループ2 B「ヒトに対して発がん性を示す可能性がある」に分類した (IARCモノグラフ-Vol 65 1996/ Vol 93 2010)。これは1つの種であっても、異なる2つ以上の動物実験研究で発がん性が陽性であることが示された場合、このように分類するというIARCの指針に基づく結論である。

参考 IARCの発がん性分類と各グループの物質例

| グループ | 定義                                                                           | 例                                    |
|------|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| 1    | 人に対して発がん性がある (carcinogenic to humans).                                       | ダイオキシン, アスベスト, 紙タバコ, アルコール飲料, 電離放射線  |
| 2A   | 人に対しておそらく発がん性がある (probably carcinogenic to humans).                          | 紫外線照射, クレオソート, ホルムアルデヒド              |
| 2B   | 人に対して発がん性があるかもしれない (possibly carcinogenic to humans).                        | コーヒー, ゼリーや乳製品の安定剤 (カラゲニン), わらび, ガソリン |
| 3    | 人に対する発がん性については分類できない (cannot be classified as to carcinogenicity in humans). | カフェイン, お茶, コレステロール                   |
| 4    | 人に対しておそらく発がん性がない (probably not carcinogenic to humans).                      | カプロラクタム                              |

##### (2) 米国産業衛生専門家会議 (ACGIH)<sup>28)</sup>

ACGIHはカーボンブラックの発がん性に関し、ラットによる吸入毒性試験では陽性であったが、これは「肺過負荷」状況にさらされた結果であり、ヒトの肺がん性へ関連付けるには不十分というMauderly<sup>13)</sup>の見解を支持した。さらに、英国<sup>23)</sup>、ドイツ<sup>24)</sup>、北米<sup>25)</sup>での労働者を対象に行った「コホート」研究の疫学調査結果において、C Bへの暴露と発がん性の因果関係が見られなかったことから、ACGIHは、発がん性分類A 3「動物に対し発がん性物質であるが、ヒトとの関連は分かっていない」としている。<sup>29)</sup>

##### (3) 日本産業衛生学会

日本産業衛生学会は、IARCの発がん性分類を検討し、発がん物質表を定めている。この中でC Bは「第2群B-疫学研究からの証拠が限定的であり、動物実験からの証拠が十分でない。または、疫学研究からの証拠はないが、動物実験からの証拠が十分である。」に分類される。

##### (4) 米国 環境保護庁 (EPA: Environmental Protection Agency)

EPAは物質の発がん性分類を行っているが、カーボンブラックは含まれておらず、またEPAのIRISシステム(Integrated Risk Information System-人が環境中で暴露され悪影響を及ぼす化学物質のリスト)に含まれな

い。

#### (5) 米国 国家毒性プログラム（NTP:National Toxicology Program）

NTP は、発ガン性物質を R o C（Report on Carcinogens -RoC）<sup>31)</sup>で公開するが、カーボンブラックはそのリストには含まれない。

#### (6) 米国国立労働安全衛生研究所（NIOSH）

NIOSH(National Institute of Occupational Safety and Health) は職業性ガンを起こす可能性物質のリストを公開し、0.1 重量%以上の多環芳香族炭化水素（Polycyclic aromatic hydrocarbon、PAH）を含有するカーボンブラックがそのリストに入っている。

### 7.2.2.4 C B 抽出物

カーボンブラック中に含有される有機溶剤可溶分（カーボンブラック抽出物）は、IARC を始めすべての機関で発がん性の認められた多環芳香族炭化水素を含んでいる<sup>33)</sup>。従ってトルエン着色透過度や溶媒抽出量を測定する試験においてはこれに暴露する機会の生じないように留意しなければならない。

## 7.2.3 がん以外の毒性

### 7.2.3.1 呼吸器系への作用

カーボンブラックは他の低溶解性、低毒性の一般的粉じんと同様の作用を示す。過去の疫学調査によれば、高濃度・長時間の暴露で肺への蓄積量が増加し、その結果次のような症状が報告されている<sup>34)</sup>。

- ① 肺内に蓄積された異物（CB カーボンブラック等）の体外へ排出される期間の長期化。
- ② 肺活量等の機能の低下及びじん肺
- ③ せき、たんを伴う気管支疾患の増加

### 7.2.3.2 皮膚への作用

カーボンブラックに、皮ふ感さ性は報告されていない。長期にわたる接触では皮膚の乾燥、刺激を伴うことがある。

## 7.2.4 許容濃度等

### 7.2.4.1 日本

- ① 管理濃度（厚生労働省告示 369 号 2004 年 10 月 1 日、改正厚生労働省告示 437 号 2007 年 12 月 27 日）

カーボンブラックは遊離けい酸含有率ゼロなので 3.0 mg/m<sup>3</sup>

- ② 日本産業衛生学会勧告値 2001 年 1 月 15 日

カーボンブラックは第 2 種粉じんに該当し、吸入性粉じん 1 mg/m<sup>3</sup>、総粉じん 4 mg/m<sup>3</sup>

### 7.2.4.2 米国

- ① ACGIH（産業衛生専門家会議）許容濃度勧告値（時間加重平均）

TLV-TWA 3.0 mg/m<sup>3</sup>（吸引性粉じん）

(TLV : Threshold Limit Value TWA : Time Weighted Average)

② OSHA (労働安全衛生局) 許容暴露限界値 (時間的加重平均)

PEL-TWA 3.5 mg/m<sup>3</sup>

(PEL : Permissible Exposure Limit)

③ NIOSH (国立労働安全衛生研究所) 暴露限界勧告値 (時間的加重平均)

REL-TWA 3.5 mg/m<sup>3</sup>

(REL : Recommended Exposure Limit)

NIOSH では浮遊粉じんとしてのカーボンブラック中の PAHs (多環芳香族炭化水素) 含有量が 0.1%を超える場合には、空気中の PAHs の測定が必要であると推奨しており、シクロヘキサン抽出成分としての測定において、空気中の PAHs の暴露限界は 0.1 mg/m<sup>3</sup> (REL) と推奨している。

### 7.2.4.3 その他各国

オーストラリア: 3.0 mg/m<sup>3</sup>, 時間荷重平均 (TWA) 吸入粉塵

ベルギー: 3.6 mg/m<sup>3</sup>, TWA

ブラジル: 3.5 mg/m<sup>3</sup>, TWA

カナダ(オンタリオ州): 3.0 mg/m<sup>3</sup>, TWA 吸入粉塵

中国: 4.0 mg/m<sup>3</sup>, TWA; 8.0 mg/m<sup>3</sup>, 短時間暴露限度(STEL-通常 15 分間の時間荷重平均濃度)

コロンビア: 3.0 mg/m<sup>3</sup>, TWA 吸入粉塵

チェコ: 2.0 mg/m<sup>3</sup>, TWA

フィンランド: 3.5 mg/m<sup>3</sup>, TWA; 7.0 mg/m<sup>3</sup>, STEL(通常 15 分間の時間荷重平均濃度)

フランス - 国立安全衛生研究所: 3.5 mg/m<sup>3</sup>, 暴露平均濃度

ドイツ - TRGS 900: 3.0 mg/m<sup>3</sup>, 時間荷重平均 吸引域粉塵; 10.0 mg/m<sup>3</sup>, 時間荷重平均 吸入粉塵

ドイツ - AGW: 1.5 mg/m<sup>3</sup>, TWA 吸引域粉塵; 4.0 mg/m<sup>3</sup>, TWA 吸入粉塵

香港: 3.5 mg/m<sup>3</sup>, TWA

インドネシア: 3.5 mg/m<sup>3</sup>, TWA

アイルランド: 3.5 mg/m<sup>3</sup>, TWA; 7.0 mg/m<sup>3</sup>, S t e l (通常 15 分間の時間荷重平均濃度)

イタリア: 3.0 mg/m<sup>3</sup>, TWA 吸入粉塵

韓国: 3.5 mg/m<sup>3</sup>, 時間荷重平均

マレーシア: 3.5 mg/m<sup>3</sup>, 時間荷重平均

オランダ - 最高許容濃度: 3.5 mg/m<sup>3</sup>, 時間荷重平均 吸入粉塵

ノルウェー: 3.5 mg/m<sup>3</sup>, 時間荷重平均

スペイン: 3.5 mg/m<sup>3</sup>, 時間荷重平均(表示限界値)

スウェーデン: 3.0 mg/m<sup>3</sup>, 時間荷重平均

イギリス - 職場暴露許容濃度: 3.5 mg/m<sup>3</sup>, 時間荷重平均 吸入粉塵; 7.0 mg/m<sup>3</sup>, 短時間暴露限度(通常 15 分間の時間荷重平均濃度) 吸入粉塵

## 8, まとめ

## （１）法規制

カーボンブラックは、この名を冠した工業生産品が 19 世紀には存在し、現在の生産体系が完成したのも 1940 年代である。このように長い歴史のあるカーボンブラックは、既に安全性についての試験を有しており・規制濃度が決められ且つ法規制のなされている（日本の場合、労働安全衛生法粉塵障害防止規則等）。このように安全に対する配慮が十分に講じられていると考えられる。

また、発がん性については、IARC の分類で「区分 2B」（“ヒトに対して発がん性であるかもしれない”、コーヒー等が該当）で有り、発がん性は低い物質である。

## （２）日本のカーボンブラック協会の主張

私達は、“カーボンブラック”は、日常生活でどこにでも見られる“煤”と基本的な粒子径サイズ大きさは、大きく変わらないが、より安全性の高い製品と考える。私達は、カーボンブラックを合理的な製法に基づいて生産することで安定した、安全な製品とする努力をしてきた。

カーボンブラック協会はこのような認識から、カーボンブラックについては、「数十年以上前から生産・使用されている材料であり、ナノサイズであるからと言って他のナノ材料と同一視すべきでないこと」、「大きさだけの理由で規制が強化されるべきでないこと」を強く主張する。この考えに至ったのは、カーボンブラックが人々の生活に広く利用され、今後も市民生活に密着して生活・文化を支えていく極めて有用な材料であり、これをナノサイズであることだけを理由に他のナノ材料と同列に扱うことは、客観性を欠いていると共に同等の性能を発揮できかつ大量生産が代替え材料のない素材がない段階で過剰な規制は、社会的混乱を引き起こす不当な行為であると考えからである。

ここで記載した主張は、カーボンブラックに関してのみの主張であるが、既に使用されている他の工業ナノ材料の中にも安全性が確認できる材料が有ると考えている。これらの材料に対しても、大きさだけの理由で（ナノサイズ）特別な規制をするのではなく、個別に、また、客観的に安全性を議論することにより、有効な素材は、ナノ材料としての有効性を理解し、有効に取り扱うべきと考える。

## 《引用・参考文献》

\*1) カーボンブラック便覧・新版・カーボンブラック協会 P2

\*2) 山路直充 市立市川考古博物館学芸員 明治大学文学部講師

\*3) 山路直充 古代における墨の原料と製法(覚書) p38 市立市川考古博物館館報(平成 15 年度)  
大河原竜一 山路直充 古代の墨 p180 古代の陶硯をめぐる諸問題 奈良文化財研究所 2003

\*4) カーボンブラック便覧・新版・カーボンブラック協会 P300～301

\*5) カーボンブラック便覧・新版・カーボンブラック協会 P301～303

\*6) カーボンブラック便覧・新版・カーボンブラック協会 P23

\*7) 山路直充 古代における墨の原料と製法(覚書) p25～52 市立市川考古博物館館報(平成 15 年度)

\*8) REGULATION (EC) No 286/2011

\*9) Pence BC, Buddingh F (1985). The effect of carbon black ingestion on 1,2-dimethylhydrazineinduced colon carcinogenesis in rats and mice. Toxicol Lett, 25:273.277 doi:10.1016/0378- 4274(85)90207-3. PMID:4012805

\*10) Mauderly JL. Lung Overload: The Dilemma and Opportunities for Resolution. Inhal. Toxicol. 8:1-28 (1996)

\*11) ILSI Risk Science Institute Workshop: The Relevance of the Rat Lung Response to Particle Overload for Human Risk Assessment. Inhal. Toxicol. 12:1-17 (2000).)

- \*12) Nikula KJ, Avila KJ, Griffith, WC, Mauderly JL. Lung Tissue Responses and Sites of Particle Retention Differ Between Rats and Cynomolgus Monkeys Exposed Chronically to Diesel and Coal Dust. *Fundam. Appl. Toxicol.* 37:37-53 (1997)
- \*13) Mauderly JL; Relevance of particle-induced rat lung tumors for assessing lung carcinogenic hazard and human lung cancer risk. *Environ Health Perspectr* 105 (Supp 5):1337-46 (1997))
- \*14) Heinrich, U., Fuhst, R., Rittinghausen, S., Creutzenberg, O., Bellman, B., Koch, W., and Levsen, K. (1995). Chronic Inhalation Exposure of Wistar Rats and Two Different Strains of Mice to Diesel Engine Exhaust, Carbon Black, and Titanium Dioxide. *Inhal. Toxicol.* 7:533-556
- \*15) Snow JB Jr (1970). Carbon black inhalation into the larynx and trachea. *Laryngoscope*, 80:267-287 doi:10.1288/00005537-197002000-00012. PMID:5416460
- \*16) Heinrich U (1994). Carcinogenic effect of solid particles. In: Mohr U, Dungworth DL, Mauderly JL, Oberdörster G, eds, *Toxic and Carcinogenic Effects of Solid Particles in the Respiratory Tract*, Washington DC, ILSI Press, pp. 57-73.
- \*17) Nikula KJ, Snipes MB, Barr EB et al. (1995). Comparative pulmonary toxicities and carcinogenicities of chronically inhaled diesel exhaust and carbon black in F344 rats. *Fundam Appl Toxicol*, 25:80-94 doi:10.1006/faat.1995.1042. PMID:7541380
- \*18) Mauderly JL, Snipes MB, Barr EB et al. (1994) Pulmonary Toxicity of Inhaled Diesel Exhaust and Carbon Black in Chronically Exposed Rats. Part I: Neoplastic and Nonneoplastic Lesions (HEI Research Report Number 68), Cambridge, MA, Health Effects Institute.
- \*19) Pott & Roller., Heinrich., Dasenbyock et al: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans -Page 116-118 Intratracheal administration
- \*20) Nau CA, Neal J, Stembridge VA (1958). A study of the physiological effects of carbon black. II. Skin contact. *AMA Arch Ind Health*, 18:511-520. PMID:13593888
- \*21) Steiner PE (1954). The conditional biological activity of the carcinogens in carbon blacks, and its elimination. *Cancer Res*, 14:103-110. PMID:13126943 d
- \*22) Global Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS) 4th Revised Edition 1.3.2.4.9.4
- \*23) Sorahan T, Hamilton L, van Tongeren M, Gardiner K, Harrington JM (2001). A cohort mortality study of U.K. carbon black workers 1951-96. *Am. J. Ind. Med.* 39(2),158-170.)
- \*24) Wellmann J, Weiland SK, Neiteler G, Klein G, Straif K (2006). Cancer mortality in German carbon black workers 1976-1998. *Occupational and Environmental Medicine* 63(8):513-521.
- Morfeld P, Büchte SF, Wellmann J, McCunney RJ, Piekarski C (2006a). Lung Cancer Mortality and Carbon Black Exposure: Cox Regression Analysis of a Cohort From a German Carbon Black Production Plant. *J. Occup. Environ. Med.* 48, 1230-1241.
- Morfeld P, Büchte SF, McCunney RJ, Piekarski C (2006b). Lung Cancer Mortality and Carbon Black Exposure: Uncertainties of SMR Analyses in a Cohort Study at a German Carbon Black Production Plant. *J. Occup. Environ. Med.* 48, 1253-1264.
- Buechte SF, Morferld P, Wellmann J, Bolm-Audorff U, McCunney RJ, Piekarski C (2006). Lung Cancer Mortality and Carbon Black Exposure: A Nested Case-Control Study at a German Carbon Black Production Plant. *J. Occup. Environ Med* 48(12), 1242-1252.

- \*25) Dell LD, Mundt KA, Luippold RS, Nunes AP, Cohen L, Burch MT, Heidenreich MJ, Bachand AM (2006). A Cohort Mortality Study of Employees in the U.S. Carbon Black Industry. *J. Occup. Environ. Med.* 48(12), 1219-1229
- \*26) Baan R, Straif K, Grosse Y, Secretan B, El Ghissassi F, Coglianò V (2006). Carcinogenicity of carbon black, titanium dioxide, and talc. *Lancet Oncol* 7(4), 295-296.
- \*27) Dungworth DL, Mohr U, Heinrich U et al. (1994). Pathologic effects of inhaled particles in rat lungs: associations between inflammatory and neoplastic processes. In: Mohr U, Dungworth DL, Mauderly JL, Oberdörster G, eds, *Toxic and Carcinogenic Effects of Solid Particles in the Respiratory Tract*, Washington DC, ILSI Press, pp. 75-98.
- \*28) American Conference of Governmental Industrial Hygienists
- \*29) Carbon Black TLV®, ACGIH 2011
- \*30) Regulation (EC) No 1272/2008 on classification, labelling and packaging (CLP) of substances and mixtures
- \*31) Report on Carcinogens (12th Edition 2011) -U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service National Toxicology Program
- \*32) International Agency for Research of Cancer
- \*33) IARC: *ibid.*, 65, 159-164 (1996)
- \*34) IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans vol 65, 210-214 (1996)

カーボンブラック協会 環境技術委員会ナノ部会 構成表

|              | 氏名      | 所属            |
|--------------|---------|---------------|
| (委員)         | 金 井 孝 陽 | 新日化カーボン株式会社   |
|              | 垣 内 崇 孝 | 三菱化学株式会社      |
|              | 山 口 東 吾 | 旭カーボン株式会社     |
|              | 久 保 寺 勝 | キャボットジャパン株式会社 |
|              | 玉 井 良 介 | キャボットジャパン株式会社 |
|              | 片 岡 和 人 | 東海カーボン株式会社    |
|              | 石 塚 芳 己 | 電気化学株式会社      |
| (事務局)        | 山 田 睦 親 | カーボンブラック協会    |
|              |         |               |
| (文責 金 井 孝 陽) |         |               |

問合せ先

=====

カーボンブラック協会

〒107-0051 東京都港区元赤坂 1-5-26

東部ビル 5 階

Tel;03-5786-3015、 Fax;03-3478-3016

E-mail: cba@mbp.sphere.ne.jp

=====

第二版

第一版 2011.03.23 発行