

作業環境測定法評価のための簡易な多分散ナノマテリアル 粒子連続発生法の検討

山田 丸*1, 鷹屋 光俊*1, 小倉 勇*2

ナノマテリアル取り扱い現場でのエアロゾル計測法の検証のため、多分散凝集粒子を連続して発生させる簡易なシステムの構築が望まれる。粉体取り扱い時の粉じん飛散量を評価する手法として、ボルテックスシェーカーで試験管内の粉体を振動攪拌して飛散性を評価する方法（ボルテックスシェーカー法）が提案されているが、本研究では、ボルテックスシェーカー法を多分散ナノマテリアルの連続発生システムとして転用可能かどうかを検討した。ナノマテリアルのテスト試料として、同程度の一次粒径を持つ4種類のナノ酸化チタン粉体を用いた結果、いずれの試料でも100 nm以上の凝集体を主とした幅広い粒径分布のエアロゾルの発生が確認された。また、長時間の発生を試みたところ、各粉体で挙動が大きく異なることが明らかになった。その原因の一つとして粒子の表面処理や結晶構造の違いが示唆された。ボルテックスシェーカー法を多分散ナノマテリアル連続発生装置として用いた場合、事前に発生濃度や粒径分布を把握しておく必要はあるが、他の方法に比べて少量の試料で連続発生が可能であり、さらにビーズの使用により濃度コントロールができることを確認した。以上のことから、本法が飛散性の評価だけでなく、ナノマテリアルの連続発生装置としてエアロゾル計測手法の開発や評価等にも利用できることを示した。

キーワード: ナノマテリアル, 二酸化チタン, エアロゾル乾式発生法, ダスティネス試験

1 背景と目的

ナノマテリアルのリスク評価に当たっては、有害性評価に加えて、ばく露評価が必須である。また、現場では予防的なばく露防止策の実施も行政から求められており、ばく露濃度測定や労働環境の濃度測定が重要となっている。特にナノマテリアルのような一次粒径の小さな粒子が空気中へ飛散する際は、粒子間の凝集作用により一次粒子のサイズから数十 μm の凝集体に及ぶ広範な多分散分布を示すため、ナノマテリアルの動態を正確に把握するには、粒子濃度のみならず粒径情報も取得することが望ましい。ナノマテリアルの粒径情報は、ばく露濃度計測法の選定、工学的対策の効果、肺への沈着率等に関する議論に有用であり、リスク管理上も重要である。

現場のエアロゾル濃度及び粒径分布を把握する一手段として、リアルタイムエアロゾル測定装置による計測法がある。リアルタイム測定装置は、短時間、高分解能かつオンラインで粒子数濃度及び粒径情報を得られる利点があるため、OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development)²⁾や米国NIOSH

(National Institute for Occupational Safety and Health)の研究グループ^{3,4)}はリアルタイム測定装置を用いたスクリーニング法を提案している。しかし、広範囲の凝集粒子を計測対象にするため、測定原理の異なる複数の装置や分析法を組み合わせ、粒径域全体の粒径別濃度を測定する必要がある。また、凝集体は複雑な形

状を有するため、各装置での測定値の正確さと測定装置間の値の違いも検証する必要がある。そこで本研究では、実験室で粉体取り扱い作業を再現できる多分散ナノマテリアル粒子の連続安定発生システムの構築を試みた。この発生システムは、従来作業現場で適用してきたナノマテリアル測定方法の検証やばく露評価への応用が可能である。

筆者らは、上記の発生システムの構築を試みる際に、粉体のダスティネス（飛散性）評価法に着目した。ダスティネスとは、粉体の性質を表す一つの指標であり、粉体の飛び散りやすさを示すものである⁵⁾。(一例として、粉体原料を供給装置へ投入する際、どの程度の粉じんが周辺に飛び散るかを示す客観的指標としてダスティネスが用いられる。ダスティネスは、所定の装置および方法で試料を発生させた際の粉じん濃度から求められる。) これまでに様々なダスティネス評価法が提案されており、粉体落下時のダスティネス評価法に関しては直接落下法や回転ドラム法(図1)が規格化されている^{6,7)}。このダスティネス評価法における発じん法は、現場環境に近い状態のエアロゾルを発生させる装置として応用が可能と考えられる。しかし、これらの発じん法は比較的多量の試料を必要とするため、多様なナノマテリアルへの適用性と操作性において不利である。そこで、本研究では多分散ナノマテリアル粒子連続発生法としてボルテックスシェーカーを用いたダスティネス評価法(図1)を採用した⁸⁾。この評価法は、実際の粉体取り扱い作業を忠実に再現するものではないが、試験管内での落下・衝突および気流との相互作用で粉体をエアロゾル化することで粉体取り扱い作業を模擬的に再現するものである⁹⁾。

本来ボルテックスシェーカー法はダスティネス評価を主目的としているため、ナノマテリアルを長時間発生さ

*1 労働安全衛生総合研究所作業環境研究グループ。

*2 産業技術総合研究所安全科学研究部門

連絡先: 〒214-8585 神奈川県川崎市多摩区長尾 6-21-1

労働安全衛生総合研究所作業環境研究グループ 山田 丸

E-mail: yamadam@h.jniosh.johas.go.jp

せた際のエアロゾル濃度および分布の経時変化や、これらのコントロール方法に関しては検討されていない。

ボルテックスシェーカー法をナノマテリアル発生装置として利用した際の、発生粒子の濃度および粒径分布の経時変化および再現性を検証した。さらに、発生濃度のコントロールが可能か検討した。

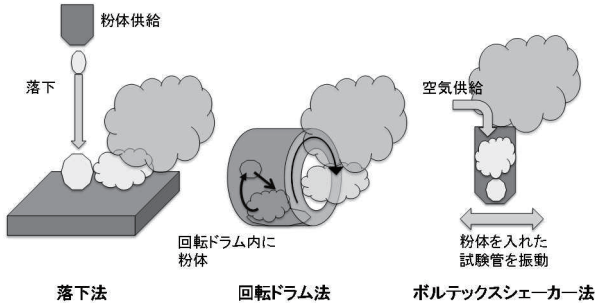


図1 粉体を用いた粉じん発生法の原理模式図¹⁴⁾

2 方法

ボルテックスシェーカーを用いたナノマテリアルの発生法は、2003年に米国 NIOSH の研究グループによって紹介され^{8,10)}、その後、様々なナノマテリアルのダスティネスデータ（濃度、粒径分布）が（独）産業技術総合研究所の研究グループによって得られている^{11,12)}。これらの研究グループは、発生時間を数分から数十分という比較的短時間に設定しているが、本研究では発生時間を数時間に延伸して、エアロゾルの発生濃度と粒径分布の推移を調べ、さらにビーズを試験管に加える発生濃度のコントロール法も検討した。

テスト試料（試験粉体）には、OECD 工業ナノマテリアルに関する作業部会で優先検討物質に提案された13種類のナノマテリアル¹³⁾のうち、現在～今後の使用状況や毒性学上の関心および一次粒子が球形に近い点などを勘考してナノ酸化チタン（nano-TiO₂）を選択した。

1) ナノマテリアル粒子発生方法

図2にナノ粒子凝集体の発生及び計測システムの概略を示す。粒子は、定量の試験粉体をガラス製試験管

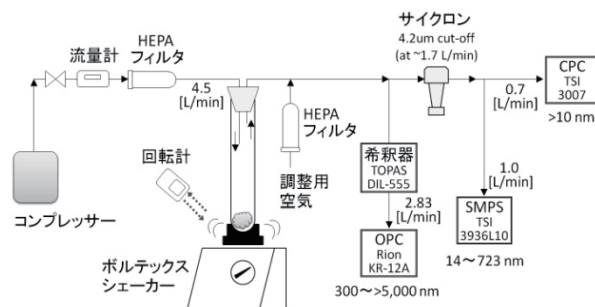


図2 ボルテックスシェーカーを用いたナノ粒子発生装置の概念図¹⁴⁾。装置下のサイズは可測粒径、矢印は空気の流れを示す。

（外径 25 mm、長さ 20 cm）に封入し、これをボルテックスシェーカー（Vortex Genie[®] 2 Shaker, Cole-Parmer Instrument Co.）で振動攪拌することにより浮遊させた。そこに HEPA フィルター（HEPA Capsule, Pall Co.）でろ過した清浄空気を通気して、浮遊した粒子を配管下流に輸送した。試験管とボルテックスのアダプター間を密着させるためすべり止めパッドをはさみ、攪拌中に試験管が上下運動しないように上から垂直に押さえて固定した。ボルテックスの回転数は非接触型回転計（RM-250, AS ONE Co.）で監視し、一定の回転数を保つよう調整した。試験管には、ろ過空気の入り口および出口用に2本のステンレスパイプ（1/4 インチ、肉厚 0.035 インチ, Swagelok）を差し込んだシリコン栓でふたをし通気させた。パイプがシリコン栓から下方に出る長さは、入り口側で 4 cm、出口側で 1.5 cm とした。配管内壁の静電気による粒子のトラップ効果を低減させるため、配管には導電性チューブ（内径 1/4~3/8 inch, TSI Inc.）およびステンレス製ジョインターを用いた。なお、本実験の試験条件は、試験粉体を 1 cm³、試験管の通気流量を 4.5 L/min、ボルテックス回転数を 2750 rpm とし、エアロゾル発生試験中は試験管を継続して攪拌し続けるものとした。

測定は次の順序で行った。(1) すべての装置を起動し、コンプレッサーからの空気供給がない状態（測定装置は HEPA フィルターを通った調整用空気を吸引）で各装置の粒子濃度測定値がゼロであることを確認、

(2) コンプレッサーから流量 4.5 L/min で試験管に通気、(3) その 30 秒後にボルテックスシェーカーを作動させ、試験管の振動攪拌を開始、(4) 振動攪拌を開始した 15 秒後に測定データの記録を開始（この時刻を「攪拌開始直後」とする）した。

2) テスト試料

表1に発生実験に用いた4種類の nano-TiO₂ 粉体試料の物性を示す。いずれの試料も同程度の粒径を有するが、結晶構造や表面処理が異なる。図3は各粉体の走査電子顕微鏡像で、凝集体を構成する個々の粒子が 100 nm 以下であることが分かる。

なお、テスト試料はデシケーター内で保管し、試験管に移し入れた後もテスト直前まで密栓した状態でデシケーター内に保管した。実験に用いたテスト試料は、計量スプーンで 1 cm³ を量り試験管に封入した。試料のかさ密度は、試料封入前後の試験管の重量差から求めた（表1）。

3) エアロゾル測定

発生したエアロゾルの粒子数濃度および粒径分布は、3種類のリアルタイム測定装置（凝縮粒子カウンター CPC ; Condensation Particle Counter, Model 3007, TSI Inc., 走査型電気移動度粒径分析器 SMPS ; Scanning Mobility Particle Sizer, Model 3936L10, TSI Inc., 光散乱式粒子カウンター OPC ; Optical Particle Counter; KR-12A, RION Co., Ltd.）で同時測定した（図2）。10 nm 以上の粒子個数濃度は CPC により計

表 1 各ナノ二酸化チタン粉体の物性

略称	入手先型番	結晶構造	表面処理	一次粒径 (nm)	比表面積 (m ² /g)	かさ密度 (mg/cm ³)
P25	Sigma-Aldrich P/N 718467	An:R (~8:2)	--	21	50	100
T805	日本エアロジル Aeroxide T805	An:R (~8:2)	P25をオクチルシランで修飾 (疎水処理)	21	45	180
nA	Sigma-Aldrich P/N 637254	An (Purity 99.7%)	--	<25	45-55	390
nR	Sigma-Aldrich P/N 637262	Ru (Purity >99.5%)	--	30	130-190	330

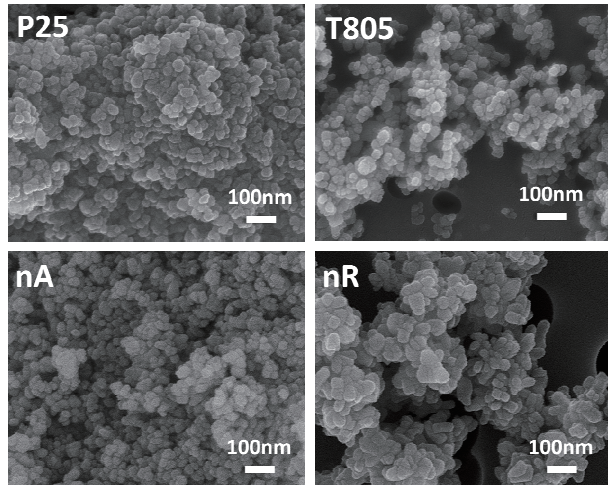


図 3 各ナノ二酸化チタン粉体の走査電子顕微鏡像

測した。粒径分布は、SMPS および OPC により、それぞれ 14~720 nm および 300~>5000 nm の粒径別粒子数濃度から得た。これらの測定装置は、ナノマテリアルのダスティネス評価やばく露調査においてしばしば使用されるものである。

高濃度の粒子を計測する措置として、OPCの手前にはエアロゾル希釈装置 (DIL-555, TOPAS) を取り付け、高濃度でも適切な計測値を得られるようにした。また、SMPS と CPC は粗大粒子を大量に吸引することで故障や計測エラー等を起こすおそれがあるため、インレットの手前にカットオフ径 4 μm (4000 nm) のサイクロン (URG-2000-30ED, URG Co.) を取り付けた。なお SMPS は測定範囲が 14~720 nm であるため、サイクロンの影響は無視できる。

4) 発生濃度コントロール実験

実験では、光触媒など産業界での使用料が多く、毒性面での関心も高い P25 粉体^{9,15-21)}を優先試料とした。

最初に、ナノ粒子粉体のみを試験管に入れてエアロゾルを発生させ、その粒径分布及び粒子数濃度を測定した。この際、長時間安定した発生が可能かどうか検討するため、4~8 時間連続で測定した。再現性を確認するため、ボルテックスシェーカーの回転数および通気条件を同一にして実験を行った (N=8)。

次に、この装置で発生濃度および粒径分布がコントロール可能か検討した。ここでは簡易なコントロールを目

的としているため、試験管に試料とビーズを入れる方法を試みた。ビーズには 1/16 インチのステンレス球 (SUS304 製) を使い、個数を 1, 5, 10, 50 個と変えて、発生する粒子数濃度と粒径分布の変化を観察した。なお、ビーズを加えること以外は、前述の試験条件と同一である。

他の 3 種類の nano-TiO₂ についても同様にビーズの有無による濃度と粒径分布に及ぼす影響を検証した (N≥3)。

3 結果および考察

1) P25 のエアロゾル発生濃度及び粒径分布の経時変化

図 4 はボルテックスシェーカー法により発生した 10 nm 以上の粒子数濃度の経時変化であり、CPC 測定結果の幾何平均値および幾何標準偏差で表した。粒子数濃度は、攪拌開始直後に平均 100 個/cm³ (ピーク値) に達し、その後一時的に下がるが、30 分から 1 時間後にかけて 2 度目のピークを示した。その後、濃度は徐々に低下して、2 時間程度経過すると数個~20 個/cm³ 程度になり、これ以降、瞬間的な増加が認められるものの、数時間以上にわたって粒子数濃度は安定していた。粒子数濃度のばらつきは、30 分から 1 時間半にかけて大きくなったものの、それ以外の時間帯では小さかった (図 4)。

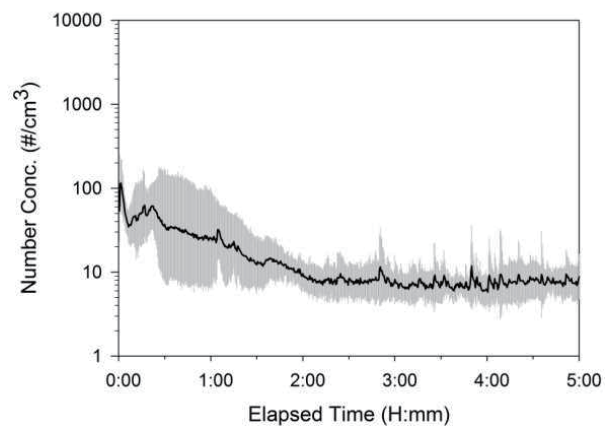


図 4 ボルテックスシェーカー法によって発生した P25 粒子個数濃度の時間変動¹⁴⁾。実線は粒子数濃度の幾何平均、グレーの部分は幾何標準偏差 (N=8) を示す。

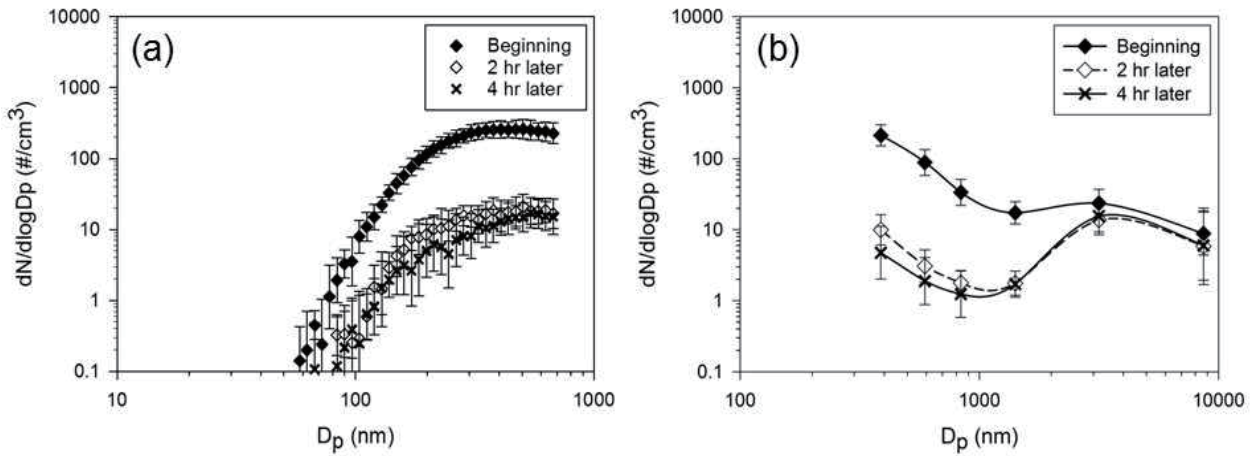


図5 ポルテックスシェーカー法によって発生したP25粒子の個数基準粒径分布の時間変動。(a), (b)はそれぞれSMPS, OPCの測定値から得た。各測定値は攪拌開始直後(◆), 2時間後(◇), 4時間後(×)の値であり, エラーバーは幾何標準偏差を示す。

図5は、攪拌開始直後、2時間後および4時間後における粒子個数ベースの粒径分布である。この図から明らかのように、エアロゾル化した粒子のほとんどが凝集体として存在することが確認された。攪拌開始直後、大部分が100 nm以上で検出されており、300~400 nm付近にモードを有する多分散の粒径分布を示した。また、3000 nm付近にも明瞭ではないが濃度ピークの存在が確認された。攪拌発生を続けると、時間の経過とともに2000 nm以下の粒子発生濃度が顕著に減少した。粒子数濃度が安定しはじめた2時間後は、微小粒子(1000 nm以下)において濃度の顕著な減少が観察されたものの、微小粒子域における粒径分布に大きな変化はなかった。分布全体としては、微小粒子の濃度減少のために、3000 nm付近の濃度ピークが明瞭になり、400 nmと3000 nm付近に最頻値を持つバイモーダルな粒径分布が確認された。その後の数時間は濃度と粒径分布に目立った変動は見られなかった。粒径分布から算出される粒子数濃度の時間変動は、CPCの結果(図4)ともよく一致しており、2時間後以降はほぼ一定であった。攪拌開始直後はいずれの粒径においても粒子数濃度は高く、繰り返し実験を行ってもばらつきが小さかった(図5の◆)。

図6は、発生実験終了時の試験管内の粉体の様子である。試験後のすべての試験管底部に付着層が見られた。付着層以外にも粒の大きさが目で見てわかるほどの塊が見られた。

以上の結果から、攪拌前の粉体試料に含まれる微小粒子が攪拌および通気空気によって舞い上げられたためである。その後、攪拌振動による粒子同士および試験管内壁との衝突が、粒子の凝集成長および試験管内壁面への付着を促進し、飛散可能な粒子数が減少し発生濃度が減少したと解釈できる。特に微小粒子は、衝突や気流により受けるエネルギーが低いため、解砕よりも凝集粒子の成長が優り、結果として微小粒子数が顕著に減少したと考えられる。一方、粗大粒子域では時間経過による濃度

変動が小さいことから、攪拌に伴う凝集粒子の衝突および気流から受ける外力により巨大凝集体が解砕され、直径3000 nmを中心とした凝集粒子が継続的に生成されたものと推測できる。粒子付着層が成長する攪拌開始後30分から1時間半後には、粒子数濃度にばらつきが見られたが、2時間程度経過すると粒子の試験管壁面への付着と粒子付着層からの再飛散が平衡に達し、発生濃度および粒径分布が一定になったと考えられる。

今回の実験系では、複数の実験器具を独自に組み合わせて装置を構築している。そのため、実験担当者や実施機関が異なれば、試験管の固定法や配管の取り回し方などにおいて相違が生じる可能性が高い。そこで、比較対象として同一試料を用いた先行研究(文献中では、“TiO₂-4”として示されている)¹⁾を参照し、比較可能な時間(攪拌開始直後1分から31分の間の平均値)では顕著な差がないことを確認した。

本装置の連続発生装置としての特徴を以下に記す。

- ・攪拌開始直後から約30分までは粒子発生濃度が時間経過とともに大きく変化するが、試験毎のばらつきは小さく再現性に優れる。

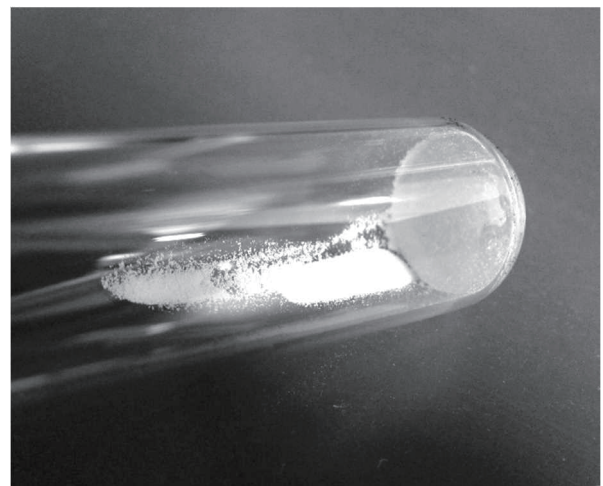


図6 発生実験終了時の試験管内の粉体の様子。

・粒子検出感度の高い粒子カウンターなどの簡易な性能試験等に利用できる。

・発生開始から約2時間経過後から、濃度、粒径分布ともに長時間安定したナノマテリアル凝集体の供給が可能である。なお、その際の発生粒子数濃度は10個/cm³ (1×10⁷ 個/m³) 程度である。

2) ビーズによる濃度コントロール

前述のとおり、本装置はナノ凝集体発生システムとして有効だが、時間の経過とともに2000 nm以下の粒子の発生が顕著に減少するため、微小粒子を対象とした分析試料の作成や検出効率の低い測定装置の評価には適用しづらい。そこで本研究では、発生濃度をコントロールする手段としてビーズを使用する方法を検証した。図7に、ステンレスビーズを加えて攪拌した際の粒子数濃度の時間変動の例を示す。ビーズを加えることにより、粒子数濃度は攪拌開始直後から上昇し、約1時間半経過すると一定した。ビーズ数と発生粒子数濃度には正の相関が見られ、数十～数百個/cm³程度の濃度で継続的に発生した。また、ビーズが試験管内壁の粉体付着層の形成を抑制する効果も認められた。

図8は、ビーズ無しおよびビーズを使用した際の、攪拌開始直後と2時間後の粒径分布である。ビーズの有無およびその数にかかわらず、攪拌開始直後における微小粒子の発生濃度及び粒径分布はほぼ一致した。一方、粗大粒子では、ビーズ数の増加に伴って発生濃度の上昇が観察された。粒子数濃度が安定する2時間後の粒径分布では、ビーズ数によらず300 nm以下において、攪拌直後とほぼ同じ分布を示した。300 nm以上の粒子数濃度は攪拌直後から上昇し、ミクロンサイズ以上ではビーズの数の増加とともに顕著に上昇した。2時間経過後、粒径分布は安定した。なお、ビーズを50個、10個、5個加えたとき、それぞれ1時間半、4時間半、5時間半後に濃度が下降したが、これは試験管内の試験粉体が枯渇したためである。ビーズ数を増やすと、特に粗大粒子の発生濃度が増加するため、試料の消費速度も速くなるのである。

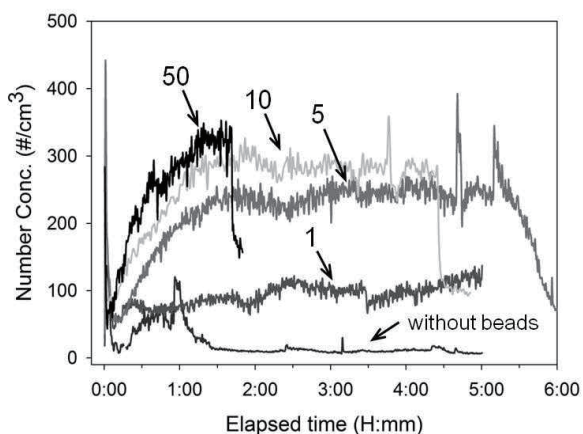


図7 ビーズを用いた場合のP25の発生粒子数濃度¹⁴⁾。図中の数字は試験管に加えたステンレスビーズの数を示す。

ビーズの使用は、試験管内壁の粉体付着層形成を抑制するので、飛散可能な粒子の濃度を増加させたと考えられる。2時間後の粒径分布を見ると、1000 nmを中心とする300 nm以上の粒子の発生濃度にビーズ数の影響が認められた。これは、ビーズが増えることで衝突頻度が増加し、粗大凝集粒子の分散効果が高まったためと考えられる。その結果、攪拌初期の粒径分布と濃度を維持した微粒子を数時間以上安定して供給できたものと考えられる。この様にビーズを使用することでサブミクロン以下の粒子の長時間安定発生が可能になるので、サンプリングに長時間を必要とする測定を検証する際にも利用可能である。ただし、ビーズの使用はミクロン領域の粒子濃度を高くする作用もあるので、利用目的に応じ大粒子を分級除去するサイクロンや平衡平板分級装置等を併用する必要がある。

3) P25以外のナノ二酸化チタン粉体の挙動

ナノ粒子の種類が異なると、一次粒子のサイズ、形態、表面状態などが異なるため、粒子の凝集を左右するVan der Waals力、静電気力、液架橋力も異なる。そのため、ナノマテリアルでは種類ごとに異なる発生挙動を

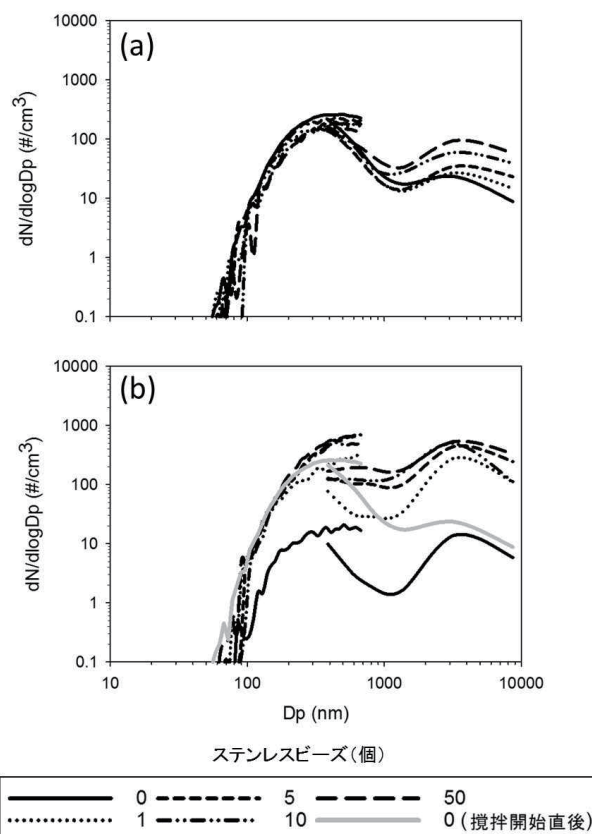


図8 発生濃度コントロールのためにビーズを用いた際のP25の発生粒子の粒径分布と時間変動。(a)が攪拌開始直後、(b)が2時間後の粒径分布である。粒径分布はSMPS (14~720 nm)とOPC (300~>5000 nm)の測定結果を重ねたものである。(b)には比較のためビーズ無しの攪拌直後の粒径分布をグレーの実線で示す。

示すことが予測される。実際に本研究とは異なるナノマテリアルを用いたボルテックスシェーカーダスティネス試験（発生初期の時間帯の測定値）では明らかに異なる結果が報告されており、この予測を裏付けている¹⁴⁾。

そこで、P25と同程度の粒径で入手が比較的容易な nano-TiO₂ 粉体（表 1）を用いてさらに実験を行った。なお、ここでもビーズを用いた濃度コントロールの検証を行い、実験条件は P25 の実験結果を参考にしてビーズ数=5 個に固定して行った。図 9 は、nano-TiO₂ 粉体のみおよびビーズを 5 個加えてボルテックスシェーカー法で発生した際の粒子数濃度の時間変動である。比較のため図 4 で示した P25 の平均値も図中に示す。図 9 から明らかなように、各試料の粒子数濃度はそれぞれ異なる時間推移を示した。T805 は、P25 に疎水処理を施した粒子で、結晶構造と粒径は P25 と同じである。しかし、濃度推移は明らかに異なり、これは疎水処理による影響と示唆される。nA は P25 と似た濃度及び時間変動を示し、nR はビーズ無しでも初期濃度を維持して長時間安定的に粒子を発生した。これらのことから、粒径以外の要因も発生に影響を及ぼしていることが明らかとなった。

図 10 は、各ナノマテリアル粉体試料の粒径分布の時間変動である。いずれの試料も 100 nm 以上の凝集粒子が大部分を占めた。攪拌開始直後は、どのテスト試料で

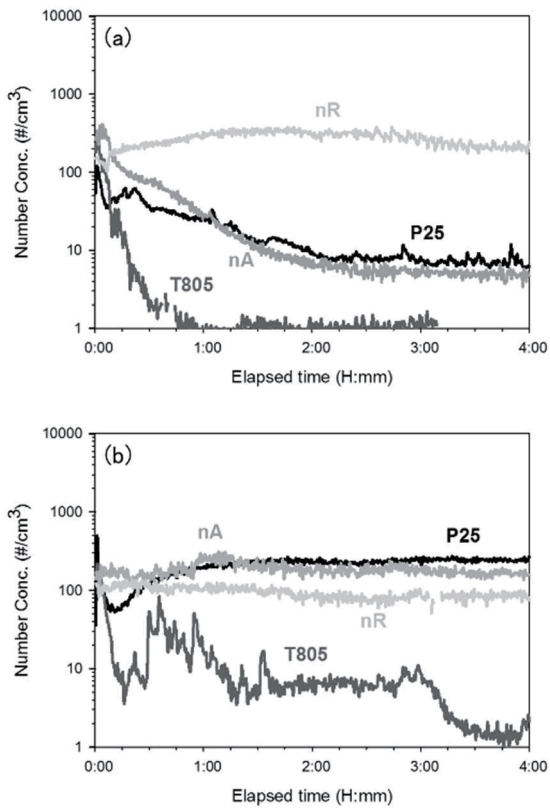


図 9 発生粒子の濃度 ($D_p > 10 \text{ nm}$) の時間変動。(a)はステンレスビーズなしで、(b)は試料粉体にステンレスビーズ 5 個加えて攪拌した際に発生した粒子濃度である。

も微小粒子域において相似した分布を示したが、時間経過とともにない各粉体に特有の濃度減少傾向や粒径分布が発現した。

本論文では、T805, nA, nR など各粉体からのエアロゾルの発生機序に関する詳細な議論は意図していない。しかし、いずれの粉体も一次粒径や形態が P25 と類似するにも関わらず、発生濃度（凝集体・付着層形成）の時間変動やビーズによる分散に大きな違いが確

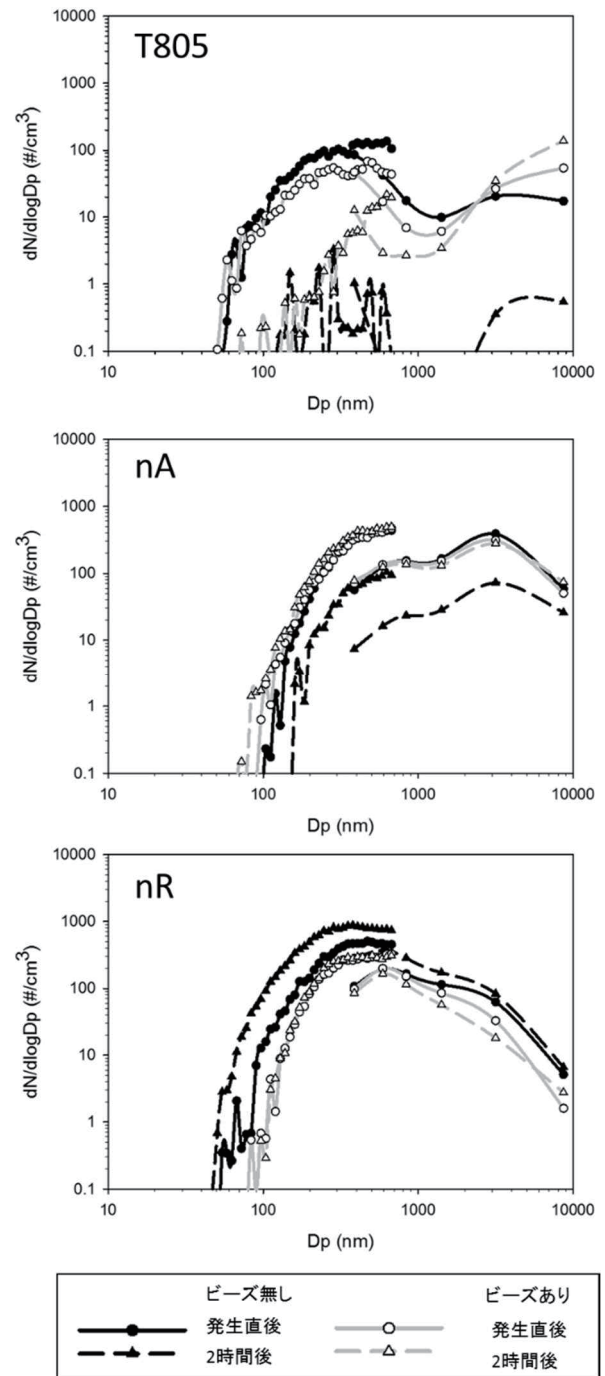


図 10 攪拌開始直後と 2 時間後の発生粒子の個数粒径分布、およびステンレスビーズ (5 個) を加えた際の粒径分布の時間変化。粒径分布は SMPS (14~720 nm) と OPC (300~>5000 nm) の測定結果を重ねたものである。

認められ、表面処理、結晶構造または製造法の違いが反映するものと示唆された。例えば、T805は凝集により濃度が低下し、ビーズを加えても分散状態が改善されないため本発生装置には不適だが、nRはビーズを加えなくても長時間粒径分布の維持が可能で、本発生装置に適した粉体と言える。従って、ボルテックスシェーカー法をナノマテリアル発生装置として使用する際には、一次粒径が同程度の粉体であっても、事前に発生濃度や粒径分布の時間変動を把握することが必要である。このように、本方法はすべてのナノマテリアル粉体に適用できるわけではないが、事前に各粉体の発生状況を確認することで、作業環境測定法評価のための簡易な多分散ナノマテリアル粒子連続発生装置として使用可能である。

4 まとめ

ボルテックスシェーカー法をナノマテリアル粒子の連続発生システムとして用いた場合の粒子発生挙動を検証するため、nano-TiO₂を用い、発生濃度および粒径分布とその時間変動を測定した。ここで紹介した発生装置は、複数の実験器具を組み合わせで構築したもので、粒子発生濃度や粒径分布のばらつきが懸念されるが、繰り返し実験やダスティネスの先行研究と比較して、類似の粒径分布を得られることが確認された。

ボルテックスシェーカー法を簡易な多分散ナノマテリアル連続発生装置として用いた場合、事前に発生濃度や粒径分布を把握する必要はあるが、少量の試料でダスティネスを評価でき、また飛散性の長時間観察が可能なので各種ナノマテリアル粒子の凝集分散性を検討できる等の利点がある。さらに、本研究で試みたビーズによる濃度コントロールに加え、攪拌速度や試料封入量の調整、或いは粗大粒子分級器の取り付け等によっても、発生濃度や粒径分布をコントロールすることは可能である。ナノマテリアルは多種多様かつ高価なものだが、微量試料で使用可能なボルテックスシェーカー法は、その飛散性や凝集性の観察に有利で、計測手法の開発や評価等にも利用可能である。

参考文献

- 厚生労働省労働基準局. ナノマテリアルに対するばく露防止等のための予防的対応について. 基発第 0331013 号: 2009.
- OECD. Emission assessment for identification of sources and release of airborne manufactured nanomaterials in the workplace: compilation of existing guidance. ENV/JM/MONO(2009)16, 2009.
- NIOSH. Approaches to safe nanotechnology: managing the health and safety concerns associated with engineered nanomaterials. DHHS (NIOSH) Publication No. 2009-125, 2009. [<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2009-125/pdfs/2009-125.pdf>]
- Methner, M., Hodson, L., Geraci, C. Nanoparticle emission assessment technique (NEAT) for the identification and measurement of potential inhalation exposure to engineered nanomaterials – part A. J. Occup. Environ. Hyg. 2009; 7: 127-132.
- 遠藤茂寿. 飛散性の評価法. 一般社団法人日本粉体工業技術協会編, ナノ粒子安全性ハンドブック—リスク管理とばく露防止対策—. 日刊工業新聞社; 2012: 101-113.
- CEN (European Committee for Standardization). Workplace atmospheres – Measurement of the dustiness of bulk materials – Requirements and reference test methods. EN 15051:2006 (E), 2006.
- International Organization for Standardization ISO/TS 12025:2012. Nanomaterials – Quantification of nano-object release from powders by generation of aerosols. 2012.
- Maynard, A.D., Baron, P.A., Foley, M., Shvedova, A.A., Kisin, E.R., Castranova, V. Exposure to carbon nanotube material: aerosol release during the handling of unrefined single-walled carbon nanotube material. J. Toxicol. Environ. Health A, 2004; 67: 87-107.
- 中西準子. ナノ材料のリスク評価—考え方と結果の概略—, 最終報告版: 2011.8.17, NEDO プロジェクト (P06041)「ナノ粒子特性評価手法の研究開発」. 2011.
- Baron, P.A., Maynard, A.D., Foley, M. Evaluation of aerosol release during the handling of unrefined single-walled carbon nanotube material. NIOSH DART-02-191 Rev. 1.1, 2003.
- Ogura, I., Sakurai, H., Gamo, M. Dustiness testing of engineered nanomaterials. J. Physics: Conference Series. 2009; 170: 012003.
- 小倉勇, 蒲生昌志, ナノ材料の排出・ばく露評価書, 2011.8.12, NEDO プロジェクト (P06041)「ナノ粒子特性評価手法の研究開発」. 2011.
- OECD. List of manufactured nanomaterials and list of endpoints for phase one of the sponsorship programme for the testing of manufactured nanomaterials. ENV/JM/MONO(2010)46, 2010.
- 山田丸, 鷹屋光俊, 小倉勇. ナノマテリアルの作業環境測定法評価のための簡易な多分散連続発生法の検討. 労働安全衛生研究. 2014; 7: 31-38.
- Heinrich, U., Fuhst, R., Rittinghausen, S., Creutzenberg, O., Bellmann, B., Koch, W., Levsen, K. Chronic inhalation exposure of wistar rats and two different strains of mice to diesel engine exhaust, carbon black, and titanium dioxide. Inhal. Toxicol. 1995; 7: 533-556.
- Rehn, B., Seiler, F., Rehn, S., Bruch, J., Maier, M. Investigations on the inflammatory and genotoxic lung effects of two types of titanium dioxide: untreated and surface treated. Toxicol. Appl. Pharmacol. 2003; 189: 84-95.

- 17) Bermudes, E., Mangus, J. B., Wong, B. A., Asgharian, B., Hext, P. M., Warheit, D. B., Everitt, J. I. Pulmonary responses of mice, rats, and hamsters to subchronic inhalation of ultrafine titanium dioxide particles. *Toxicol. Sci.* 2004; 77: 347-357.
- 18) Warheit, D. B., Webb, T. R., Reed, K. L., Rrerichs, S., Sayes, C. M. Pulmonary toxicity study in rats with three forms of ultrafine-TiO₂ particles: differential responses related to surface properties. *Toxicol.* 2007; 230: 90-104.
- 19) Sager, T. M., Kommineni, C., Castronova, V. Pulmonary response to intratracheal instillation of ultrafine versus fine titanium dioxide: role of particle surface area. *Particle Fibre Toxicol.* 2008; 5:17.
- 20) European Commission. Engineered nanoparticles: review of health and environmental safety, 2010. [<http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/whats-new/enhres-final-report>]
- 21) Ohtani, B. Prieto-Mahaney, O.O., Li, D., Abe, R. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2010; 216: 179-182.