

# Exposition gegenüber Nanopartikeln: Teilaspekt einer nachhaltigen Nanotechnologie



nanCare

Christof Asbach  
Berlin, 16.06.2009

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

nanCare

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

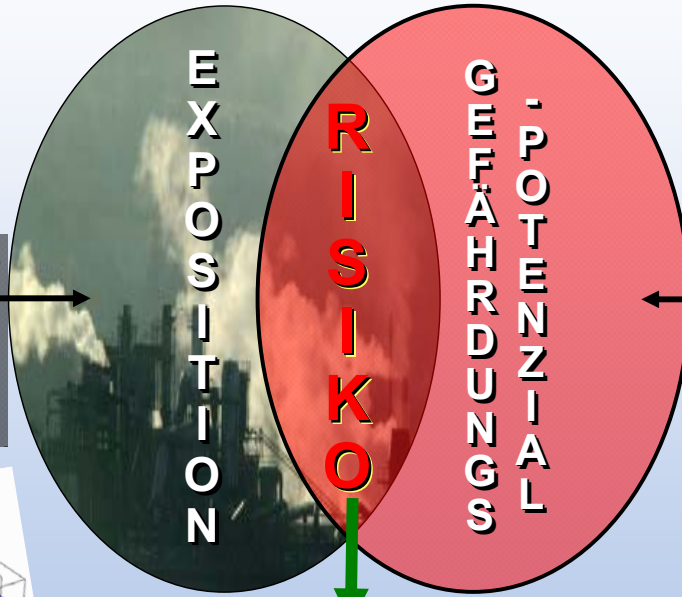
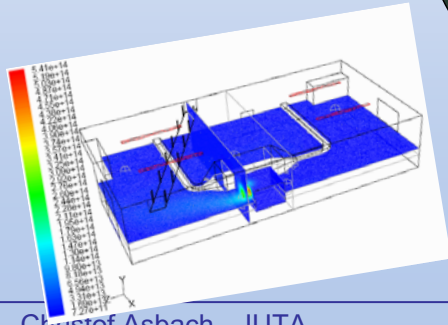
- Wieso muss die Exposition bestimmt werden?
- Wie können Nanopartikel/Nanoobjekte gemessen werden?\*
- Wie kann die Exposition gegenüber Nanopartikeln bestimmt werden?
- Wie werden Nanopartikel von ultrafeinen Partikeln an Arbeitsplätzen differenziert?
- Was wurde bisher an Arbeitsplätzen gemessen?
- Können sich Partikel bei einer Freisetzung verändern?

\*im Folgenden Nanopartikel synonym für Nanoobjekte

# Wieso muss die Exposition bestimmt werden?



physikalische-chemische Messung  
Modellierung



*in vitro / in vivo*  
Biotesting

**Unsicherheit**

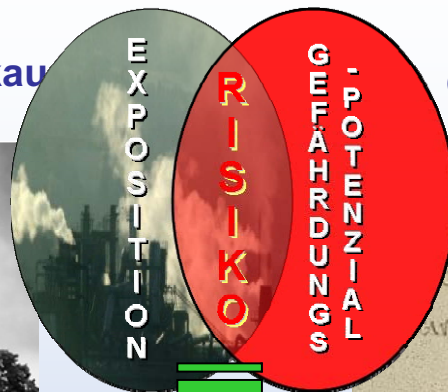
In Anlehnung an: H.F. Krug

# Unsicherheit?

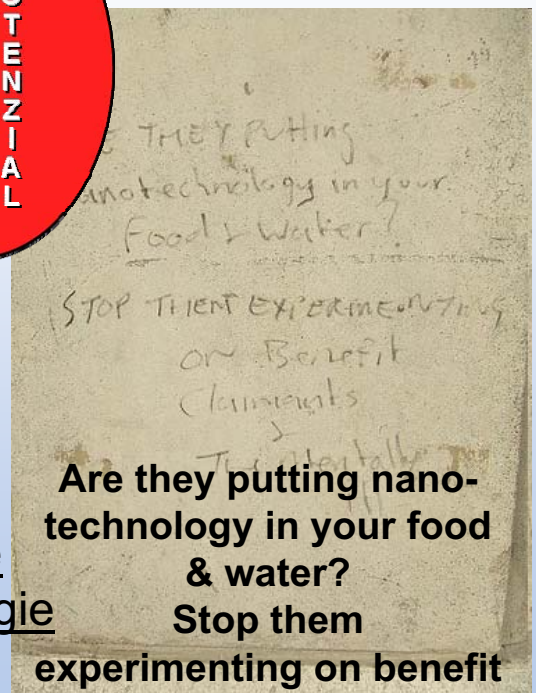
**Demonstration gegen Nanotechnologie in Moskau**



Quelle: Mike Rogoff auf www.flickr.com



**Graffiti in London**



Quelle: Matt from London auf www.flickr.com

Nachhaltige Nanotechnologie

Are they putting nanotechnology in your food & water?  
Stop them experimenting on benefit



**Staubgrenzwerte für Arbeiter/Innen nach TRGS 900 / AGS**

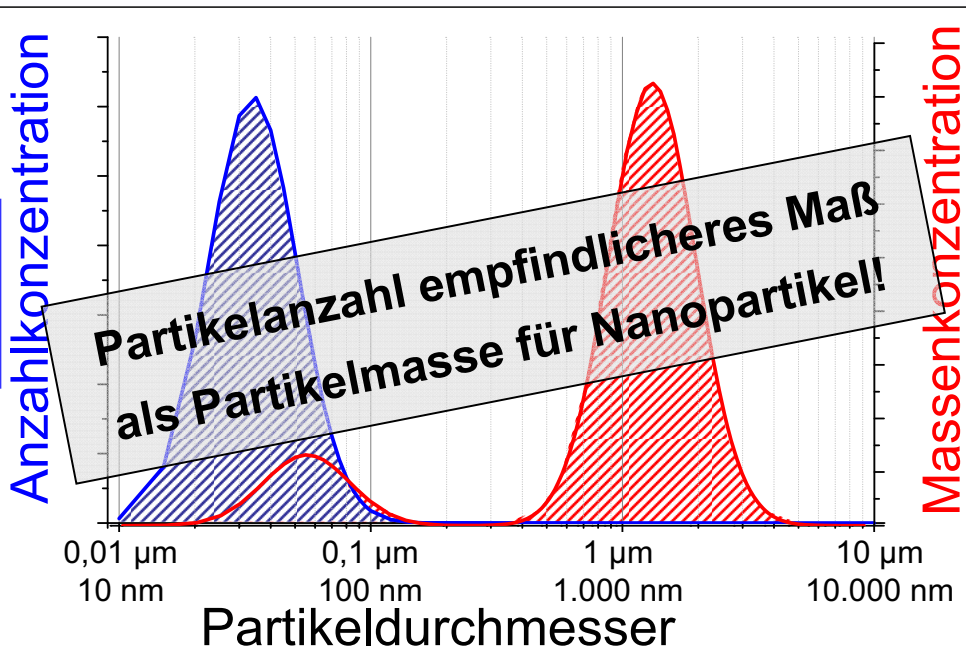
einatembarer Staub:  $10 \text{ mg/m}^3$   
( $d_p \leq 8 \text{ }\mu\text{m}$ )

alveolengängiger Staub:  $3 \text{ mg/m}^3$   
( $d_p \leq 4 \text{ }\mu\text{m}$ )

Regulierung der „groben“ Stäube  
- Massenkonzentration -

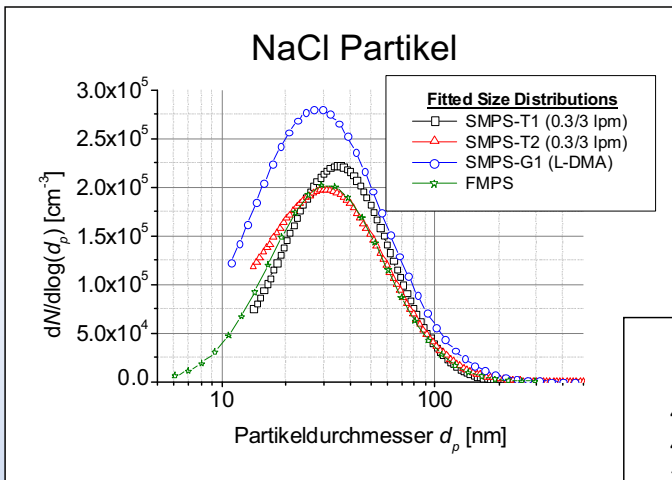
NanoCare –  
„nanospezifische“ Exposition

## Wie viel Masse besitzen Nanopartikel?

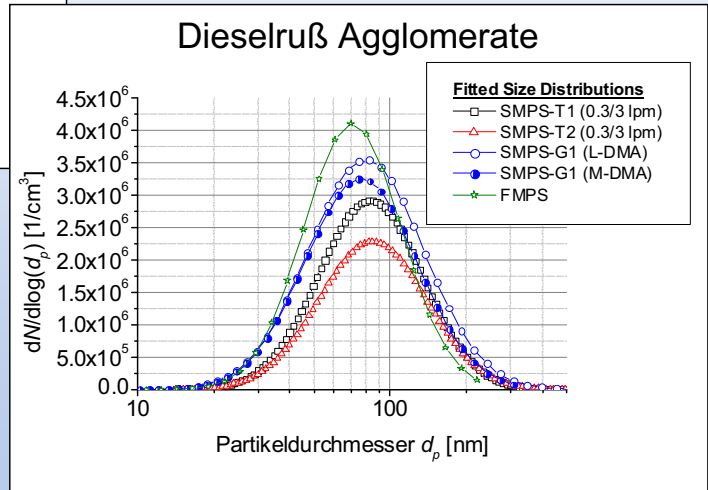


- Gesamtanzahlkonzentration [ $\#/ \text{cm}^3$ ] dominiert von kleinen Partikeln
- Gesamtmassenkonzentration [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ] dominiert von großen Partikeln
- Beispiel: Ein  $10 \text{ }\mu\text{m}$  Partikel besitzt die gleiche Masse wie eine Million ( $10^6$ )  $100 \text{ nm}$  oder eine Milliarde ( $10^9$ )  $10 \text{ nm}$  Partikel





Gute Übereinstimmung der Größenklassierung



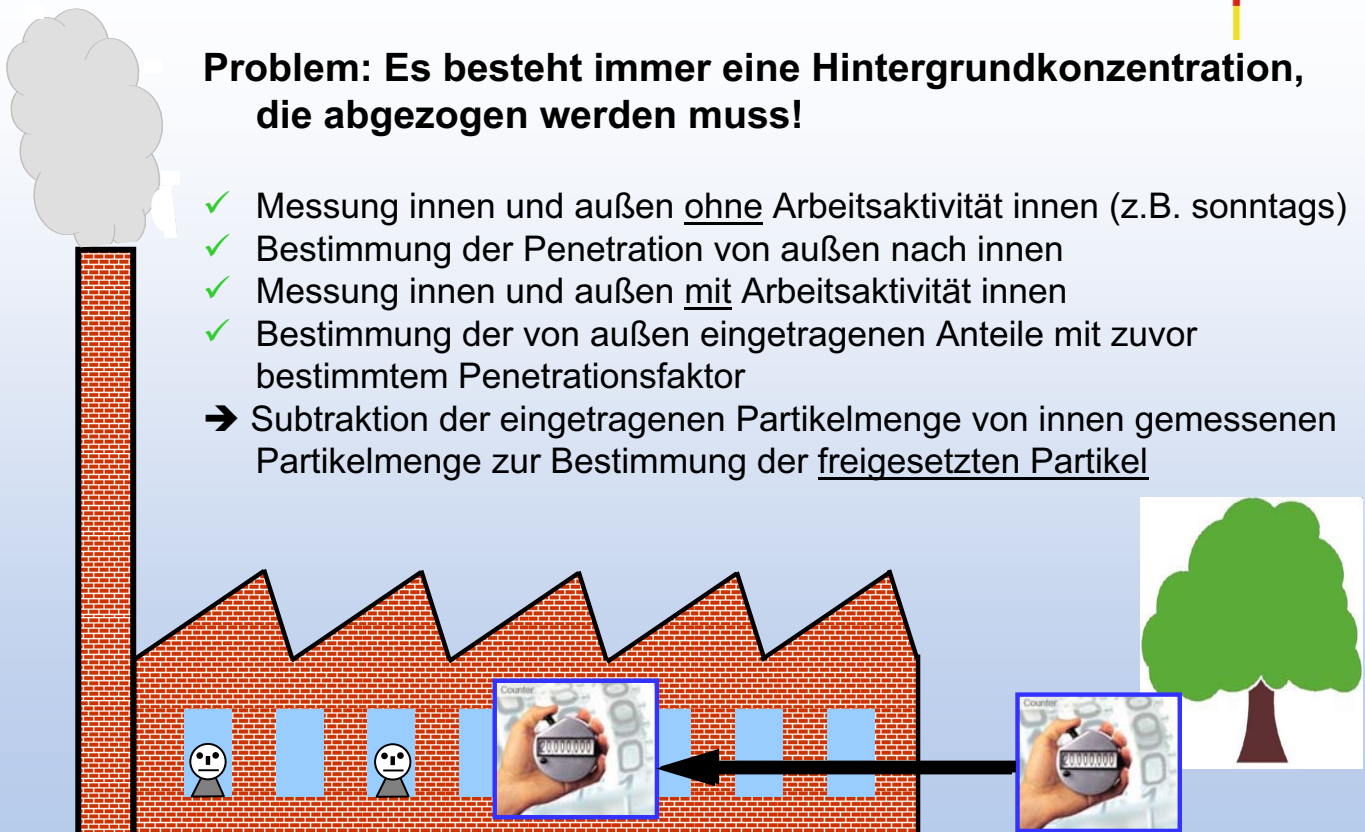
Abweichungen von bis zu  $\pm 30\%$  bezüglich der Konzentration

C. Asbach et al. (2009), J. Nanoparticle Res. (akzeptiert)

Wie kann die Exposition bestimmt werden?

**Problem: Es besteht immer eine Hintergrundkonzentration, die abgezogen werden muss!**

- ✓ Messung innen und außen ohne Arbeitsaktivität innen (z.B. sonntags)
  - ✓ Bestimmung der Penetration von außen nach innen
  - ✓ Messung innen und außen mit Arbeitsaktivität innen
  - ✓ Bestimmung der von außen eingetragenen Anteile mit zuvor bestimmtem Penetrationsfaktor
- ➔ Subtraktion der eingetragenen Partikelmenge von innen gemessenen Partikelmenge zur Bestimmung der freigesetzten Partikel



# Aus Standardarbeitsanweisung (SAA APM02) für Arbeitsplatzmessungen:

<http://www.nanopartikel.info/methoden.html>

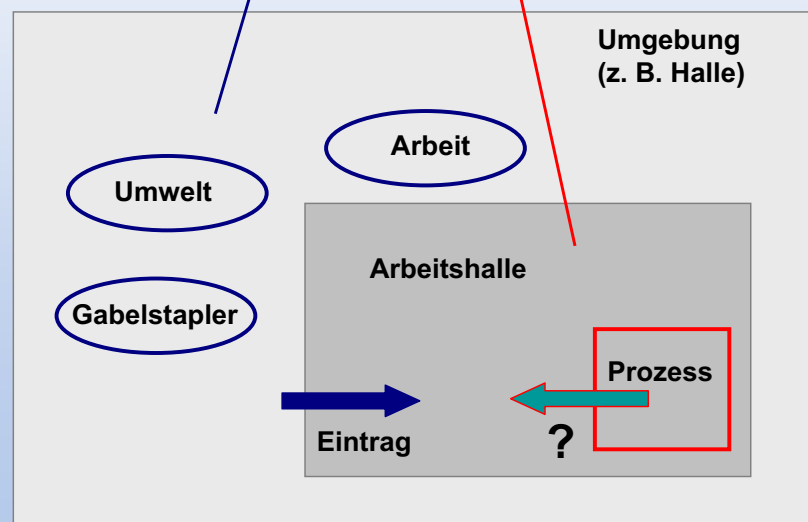
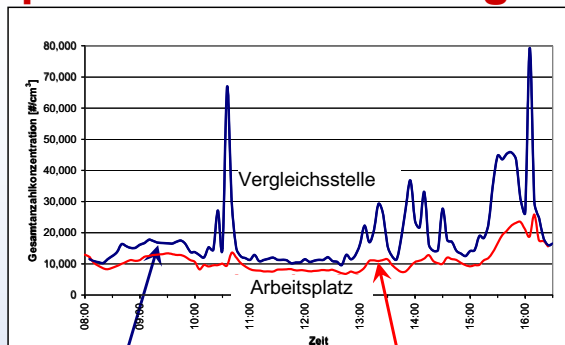
$$u_{\text{Obere Grenze (Gesamt)}} = \frac{u_{\text{obere (Messung Innen / Außen)}}}{u_{\text{untere (Messung Innen / Außen)}}} \cdot u_{\text{obere (Messgeräte)}}$$

$$u_{\text{Untere Grenze (Gesamt)}} = \frac{u_{\text{untere (Messung Innen / Außen)}}}{u_{\text{obere (Messung Innen / Außen)}}} \cdot u_{\text{untere (Messgeräte)}}$$

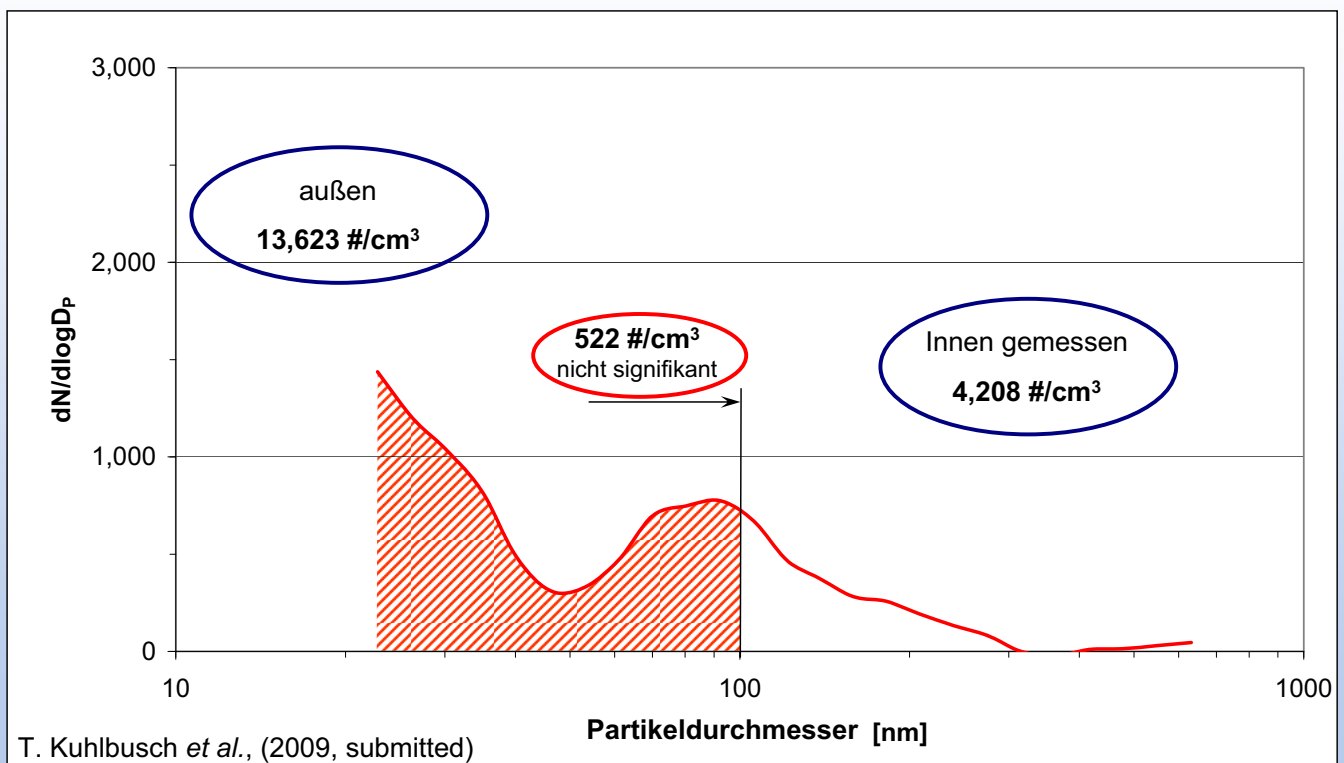
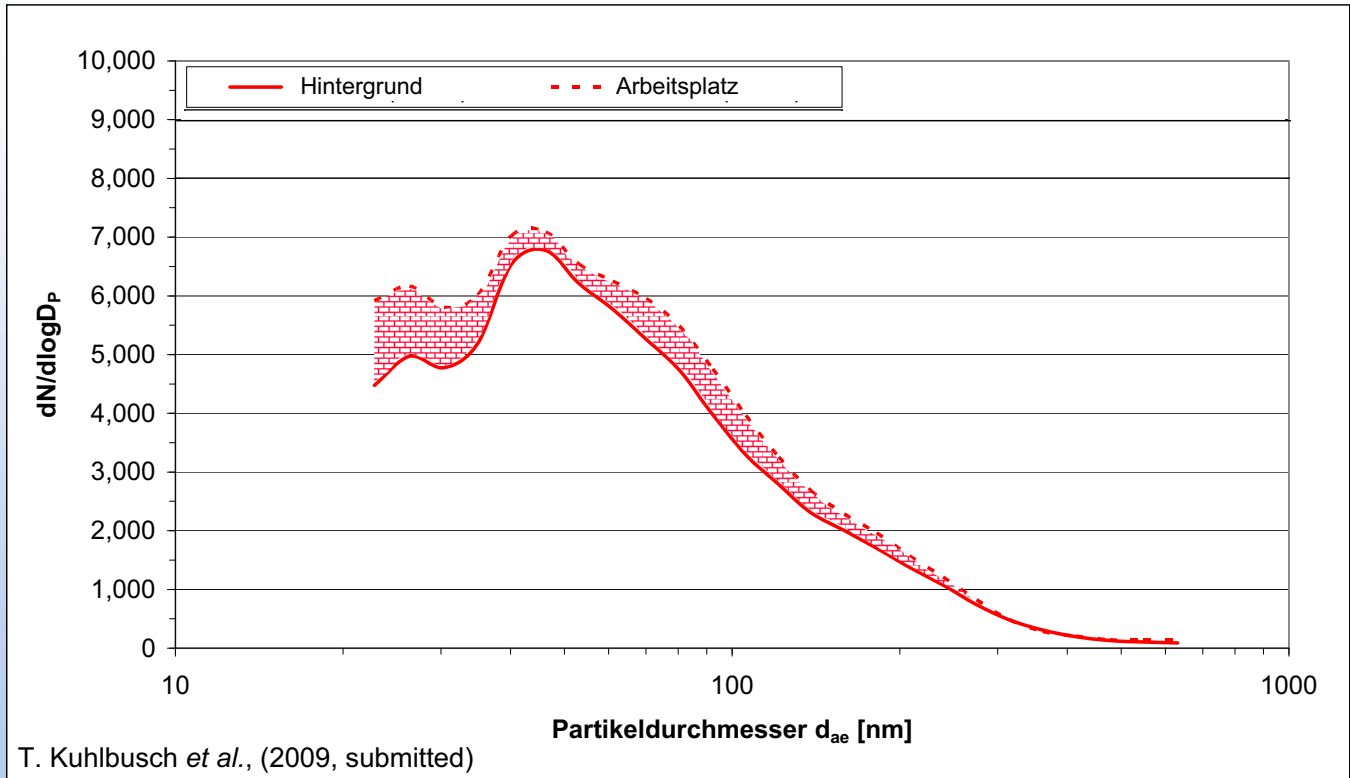
**Abschätzung der Unsicherheit des Verhältnisses innen/außen: Faktor 2**

**In unserem Falle: signifikante Erhöhung der Konzentration ab Faktor von ca. 3**

# Messstrategie für Expositionsbestimmung



T. Kuhlbusch *et al.*,  
(2009, submitted)

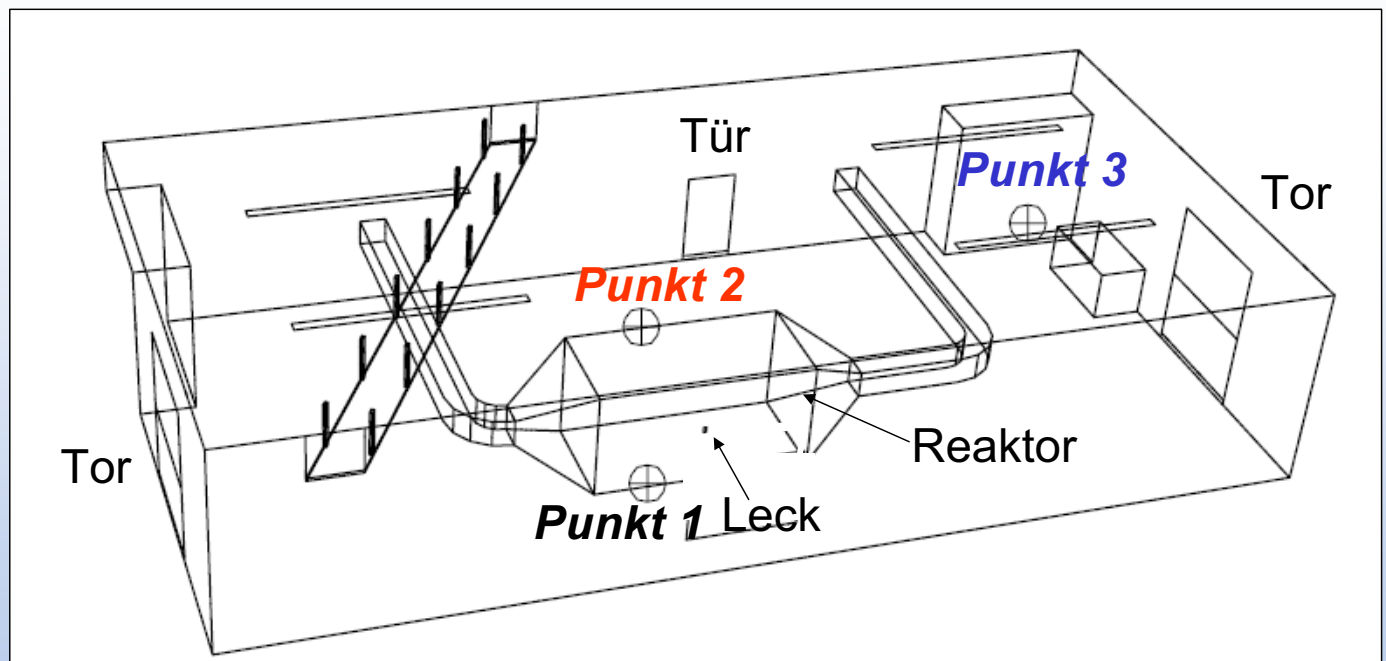


# Was wurde in NanoCare an Arbeitsplätzen gemessen?

Freisetzung von Partikeln	≤ 100 nm	100-450 nm	≥ 450 nm	Messgeräte
Arbeitsplätze in Werk 1				
Reaktor- und Abfüllbereich Ceroxid	nicht signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant	SMPS-T1, SMPS* FMPS, NAS
Reaktor- und Abfüllbereich Titan-Silizium Mischoxide	nicht signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant	SMPS-T1, SMPS* FMPS, NAS
Arbeitsplätze in Werk 2				
Trocknerbereich Bariumsulfat	nicht signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant	SMPS-T1, SMPS* FMPS, NAS
Absackbereich Bariumsulfat	nicht signifikant	nicht signifikant	<b>signifikant</b>	SMPS-T1, SMPS* FMPS, NAS
Arbeitsplätze in Werk 3				
Autoclave und Vorlagebehälter Titandioxid	nicht signifikant	nicht signifikant	<b>signifikant</b>	SMPS-T1, SMPS* FMPS, NAS
Mühlenbereich Titandioxid	nicht signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant	SMPS-T1, SMPS* FMPS, NAS
Arbeitsplätze in Werk 4				
Manuelles Mischen von AIOOH mit Polymer	nicht signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant	SMPS-G1, CPC, NAS
Automatisches Mischen von AIOOH mit Polymer	nicht signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant	SMPS-G1, CPC, NAS
Kompoundierung von AIOOH Mischung	nicht signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant	SMPS-G1, CPC, NAS
Granulierung von AIOOH Kompound	nicht signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant	SMPS-G1, CPC, NAS
Spritzguss AIOOH	nicht signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant	SMPS-G1, CPC, NAS

**Keine Freisetzung von Partikeln ≤ 450 nm gemessen**

# Ausbreitungsmodellierung Exemplarischer Arbeitsplatz

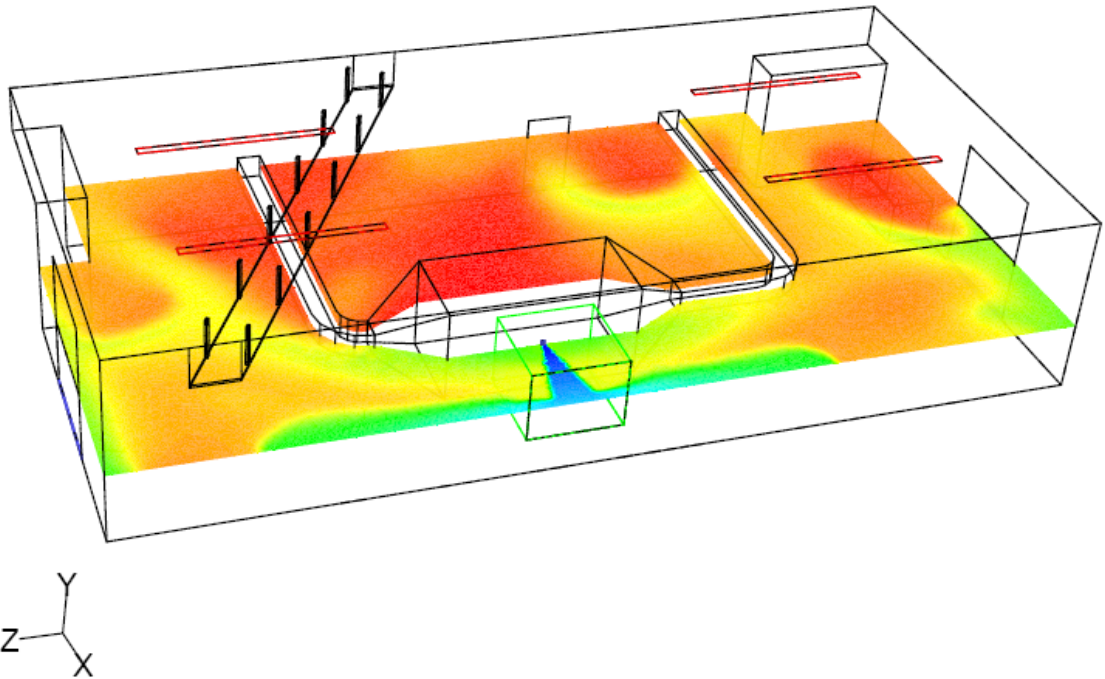
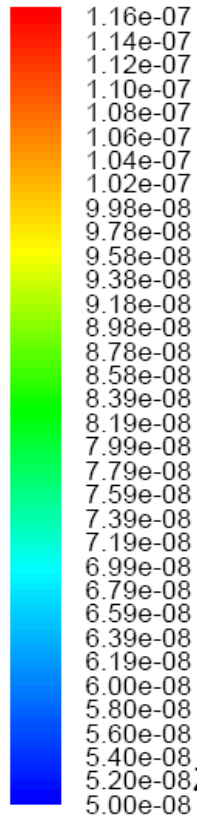


**Basisfall:**

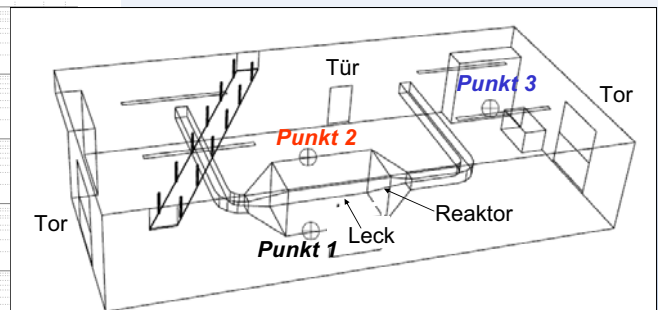
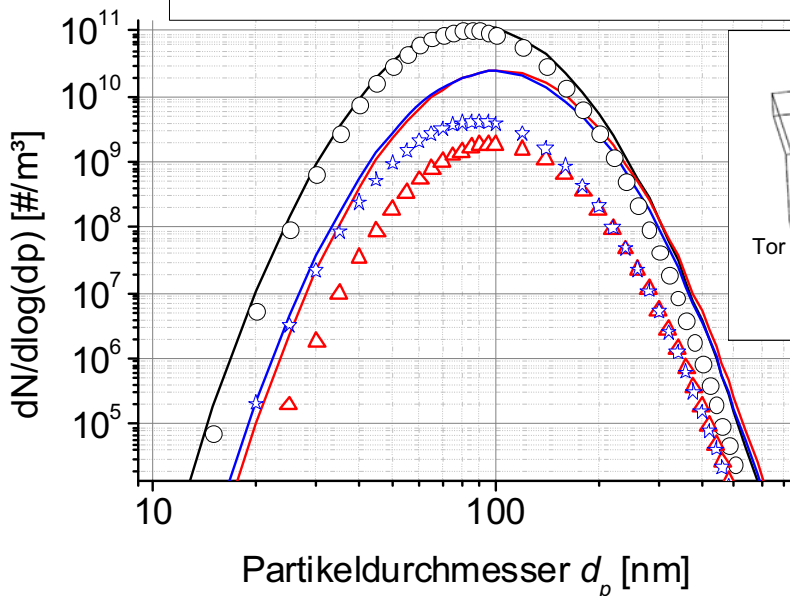
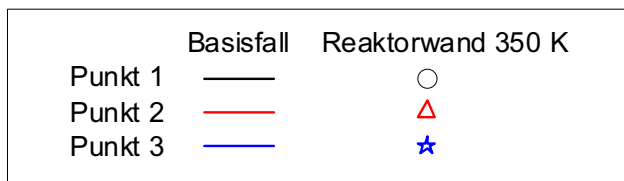
alle Temperaturen 300 K; 10 cm Schlitz an Tür und Toren geöffnet  
 $\Delta P = 50 \text{ Pa}$ ;  $d_p = 50 \text{ nm}$ ;  $\sigma_g = 1,3$ ;  $10^{16} \text{ m}^{-3}$

# Veränderung der Partikelgröße im Basisfall

[m]



# Veränderung der Größenverteilung





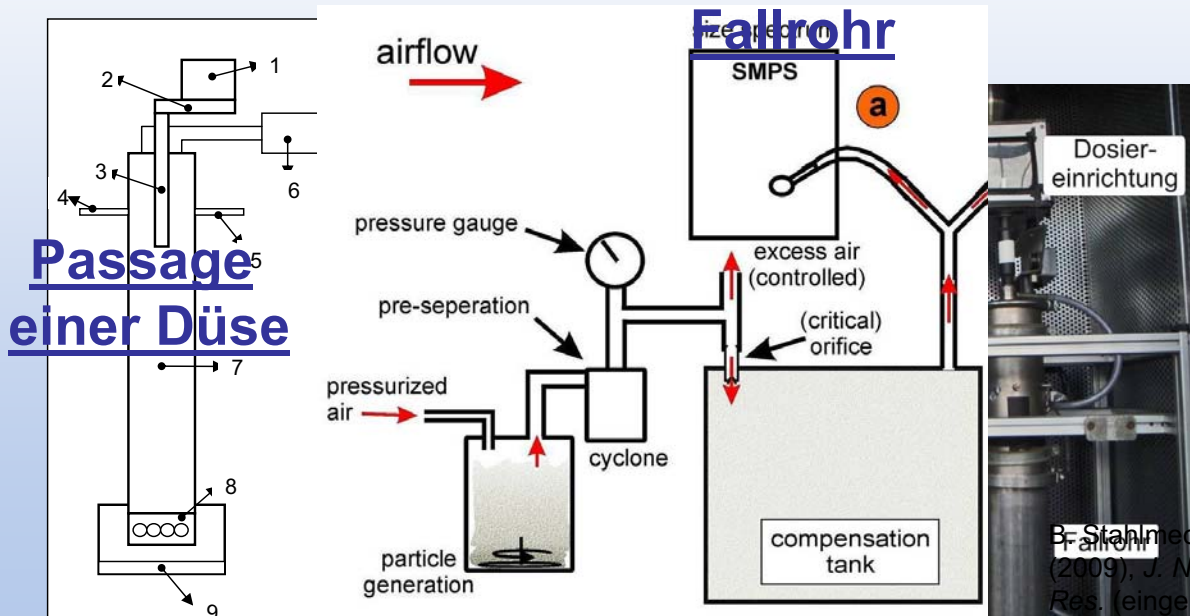
Variationen:

Pos.	Variation	Werte	Wesentlicher Einfluss
1	Strömung	Rechtes Tor komplett geöffnet	Konvektion
2	Emittierte Anzahlkonzentration	$10^{14} \text{ \#/m}^3$	Koagulation
3	Emittierter Partikeldurchmesser	20 nm oder 90 nm	Koagulation, Diffusion
4	Temperatur der Leckströmung	350 K oder 450 K	Auftrieb, Thermophorese
5	Temperatur der Reaktorwand	350 K	Thermophorese
6	Bodentemperatur	290 K	Thermophorese
7	Hintergrundaerosol	$5 \cdot 10^9 \text{ \#/m}^3, \sigma_g = 2,0$ $2 \cdot 10^{10} \text{ \#/m}^3, \sigma_g = 2,0$	Intermodale Koagulation
8	Strömungsgeschwindigkeit durch Tür- und Toröffnungen	2 cm/s	Konvektion

Partikelgrößenänderung auf Grund von Scherkräften

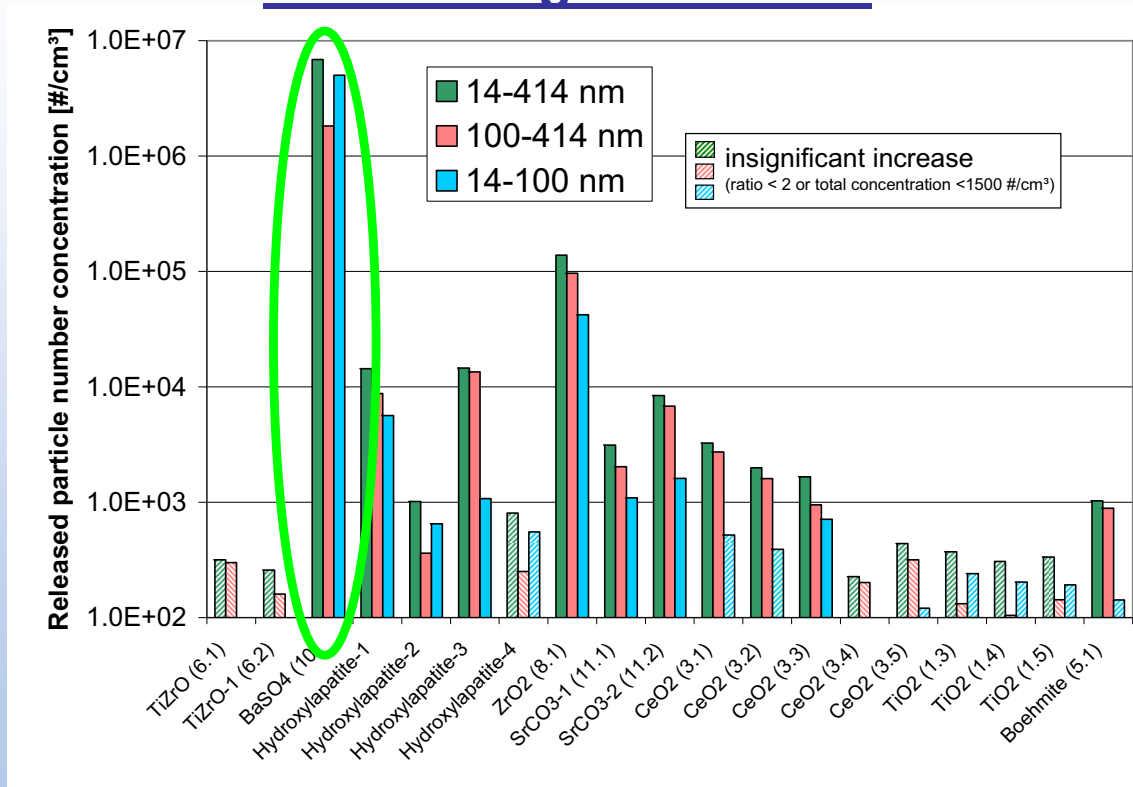
Agglomerate können bei ungewollter Freisetzung ggf. aufbrechen, z.B.

- beim Umschütten von Pulvern (schwache Scherkräfte)
- bei Freisetzung aus Druckbehälter (starke Scherkräfte)

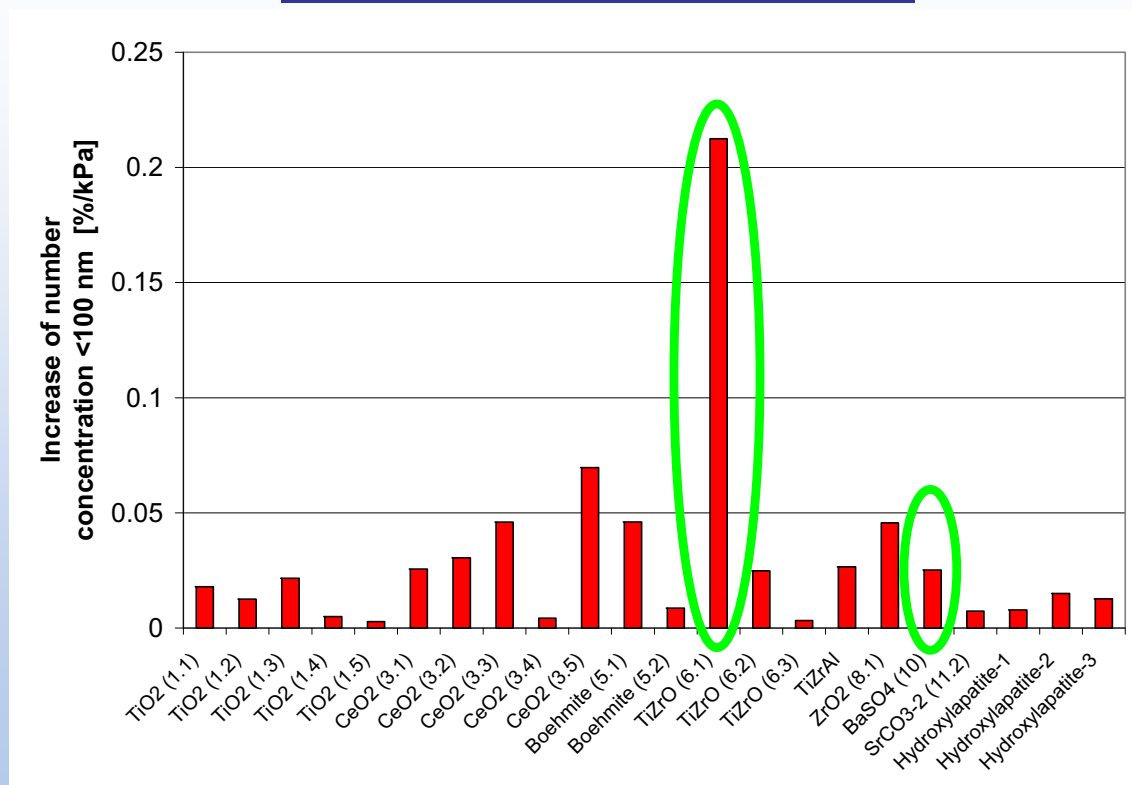


B. Stahlmecke et al. (2009), J. Nanoparticle Res. (eingereicht)

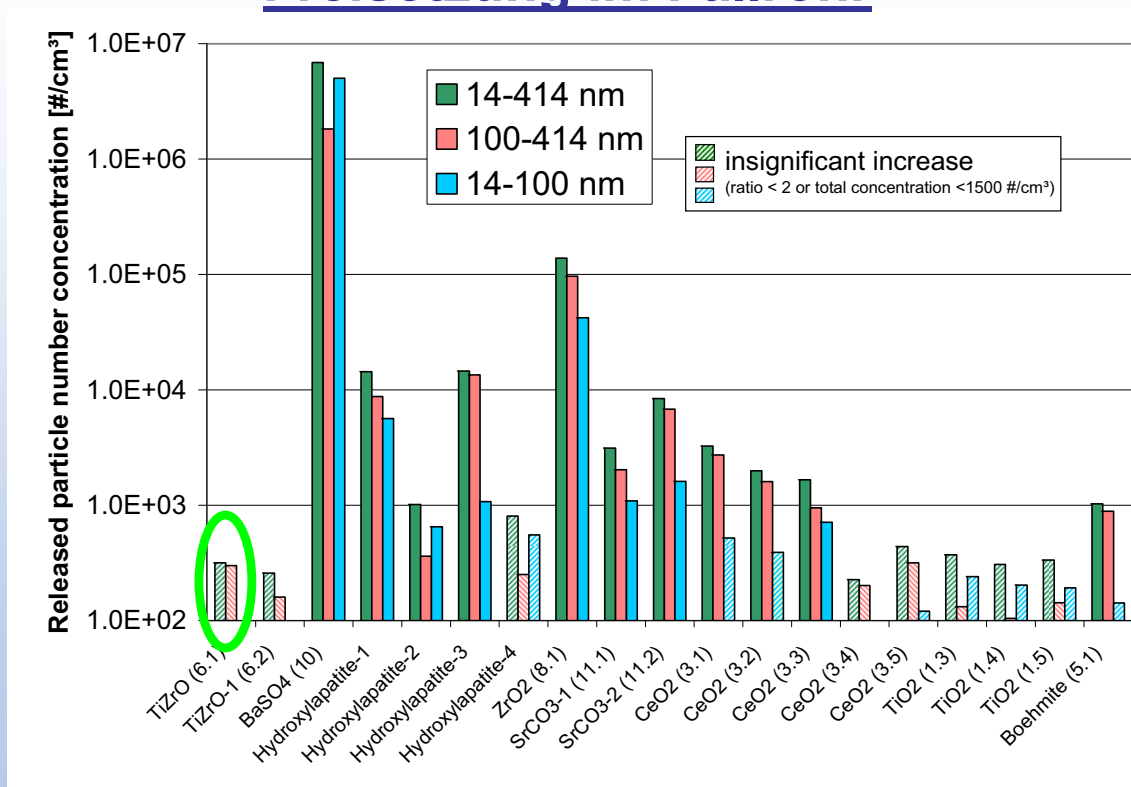
## Freisetzung im Fallrohr



## Fragmentierung in Düse



## Freisetzung im Fallrohr



## Zusammenfassung

- Expositionsbestimmung essentiell für Risikoabschätzung und somit für nachhaltige Nanotechnologie
- Bestehende Grenzwerte für Arbeitsplatzkonzentrationen sind sehr unempfindlich für Nanopartikel
- Durchführung von Expositionsuntersuchungen daher auf Basis von Anzahlkonzentration und deren Größenverteilung
- Methode entwickelt zur Unterscheidung von Hintergrund und Nanopartikeln (SAA APM02)
- Im Rahmen von NanoCare wurden keine signifikant erhöhten Konzentrationen < 450 nm gemessen
- Ausbreitungsmodellierungen liefern zusätzlich hohe räumliche Auflösung und besseres Verständnis möglicher Änderungen der Partikel
- Nanopartikel liegen in der Regel agglomeriert vor; Agglomerate können aber unter bestimmten Bedingungen aufbrechen