

nanoGEM- Nanostrukturierte Materialien:  
Gesundheit, Exposition und Materialeigenschaften

# Exposition – Messtechnik und Szenarien

**Christof Asbach**  
(stellvertretend für AP2)

**nanoGEM Abschlusskonferenz**  
**Berlin, 12. & 13. Juni 2013**



Bayer MaterialScience

Bayer Technology Services

Bayer HealthCare



seit 1558



# Warum Expositionsermittlung?

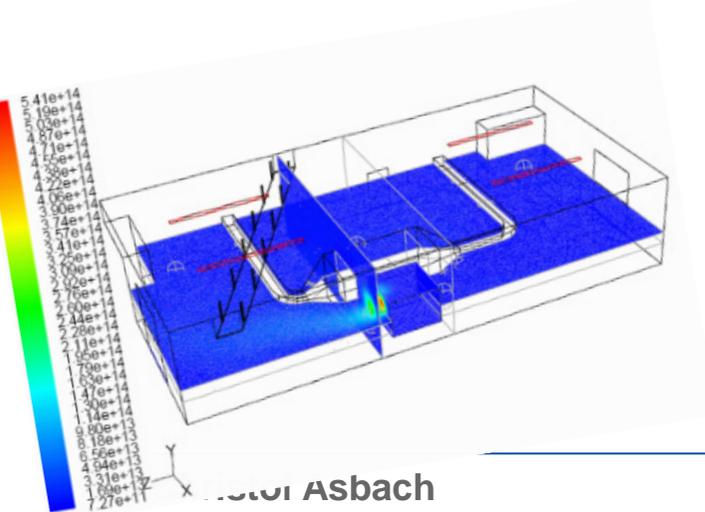
Risiko = Exposition x  
Gefährdungspotenzial



physiko-  
chemische  
Messung  
Modellierung



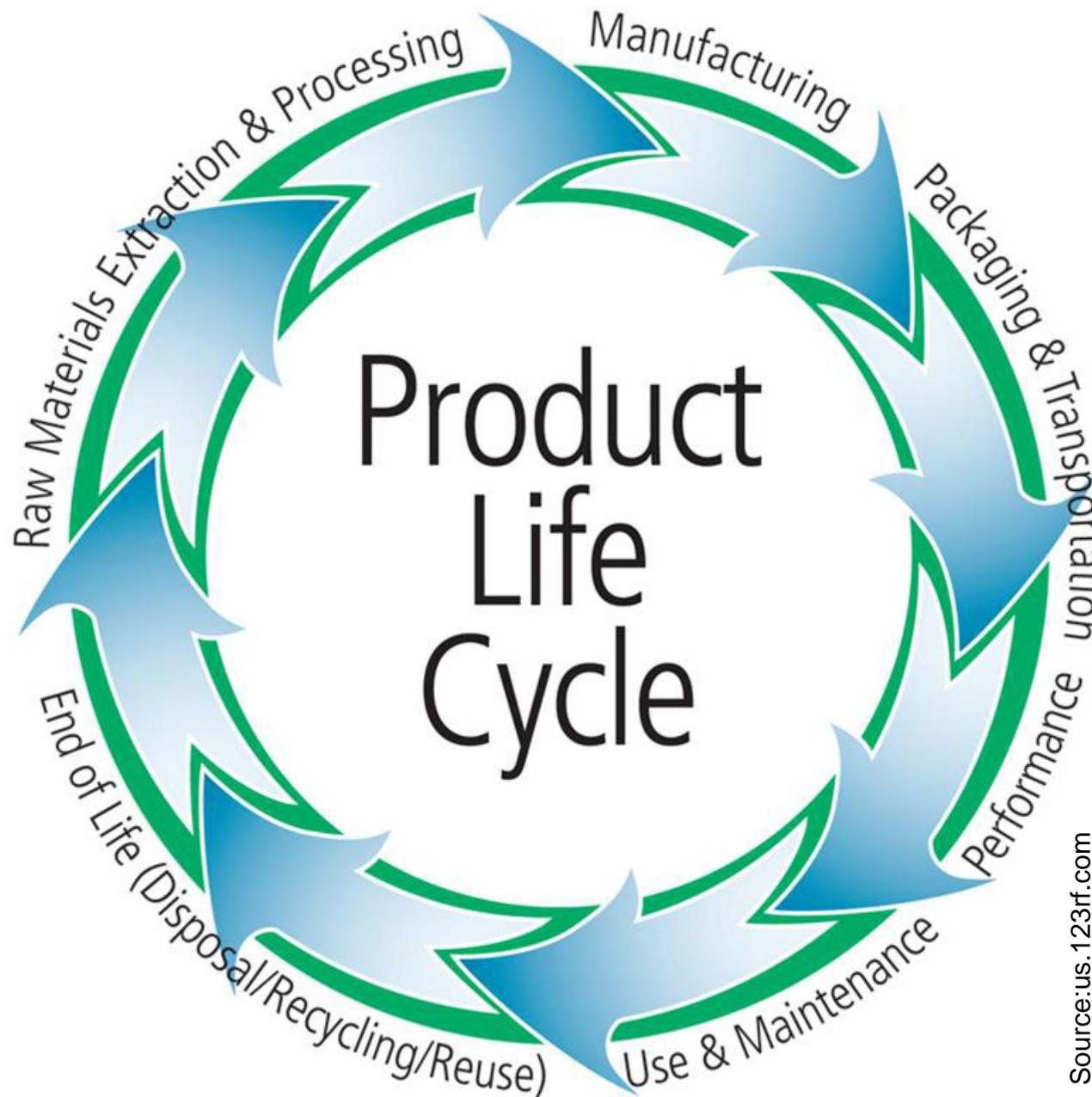
*in vitro / in vivo*  
Biotesting



**Unsicherheit**

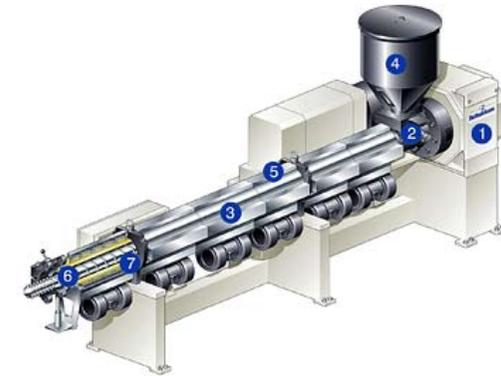
Courtesy of H. Krug

# Wann kann eine Exposition auftreten?



Source: Uni DuE, IVG

Herstellung



Source: reifenhauser-et.com

Weiterverarbeitung

Source: /ihop.nu/ronja/files/2011/03/recycling.jpg



Recycling



Source: us.123rf.com

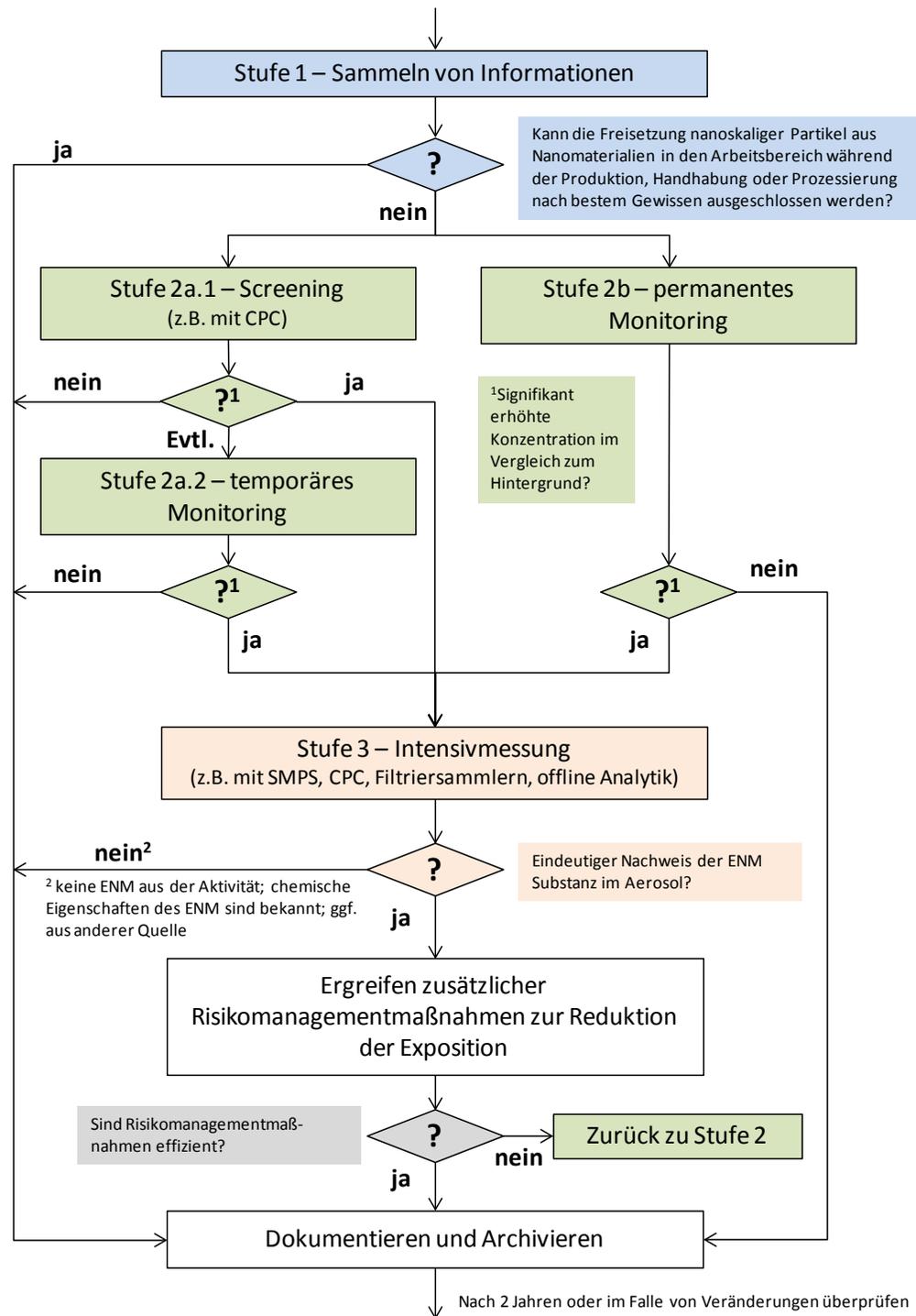
Produktnutzung

- **Messstrategie zur harmonisierten Ermittlung der Exposition gegenüber Nanomaterialien am Arbeitsplatz (Herstellung & Weiterverarbeitung)**
  - Entwicklung eines “Tiered Approach” zur Bestimmung der Exposition gegenüber Nanomaterialien, inkl. Abgrenzung gegenüber Hintergrund
  - Validierungsmessungen
  - Ausblick
- **Freisetzung von Nanomaterialien aus Kompositen (Produktnutzung)**
  - Bei mechanischer Beanspruchung (Schleifen)
  - Bei der Bewitterung
- **Fazit und Ausblick**

- **Bestimmt werden soll die mögliche Exposition gegenüber Nanomaterialien am Arbeitsplatz**
- **Herausforderungen:**
  - Differenzierung von der Partikelhintergrundbelastung
  - Spezifische Messgeräte, die ausschließlich Nanomaterialien detektieren sind nicht verfügbar
  - Aufwand für die durchzuführenden Messungen soll überschaubar bleiben
  - Messungen müssen vergleichbar sein
- **Herangehensweise in nanoGEM: gestufter Ansatz (“Tiered Approach”, basierend auf VCI Ansatz<sup>1</sup>) mit von Stufe zu Stufe zunehmender Genauigkeit**
- **Sämtliche Schritte sind in Standardarbeitsanweisungen erläutert**

<sup>1</sup> <https://www.vci.de/Downloads/Tiered-Approach.pdf>

# Monitoring- und Messstrategie



## Allgemeine Strategie

### Stufe 1:

Sammlung von Informationen zum Arbeitsplatz und zum Nanomaterial

### Stufe 2:

Vereinfachte Messung der Partikelkonzentration(en), entweder kurzfristig (Screening) oder lang- bzw. längerfristig (Monitoring)

### Stufe 3:

Umfangreiche physikalisch/chemische Analyse der luftgetragenen Exposition zur abschließenden Beurteilung, ob eine Freisetzung stattgefunden hat.



# Messgeräte

## Stufe 2

- Tragbare, batteriebetriebene Geräte
- Messung der Gesamtanzahlkonzentration
- Einfache Bedienung
- Geringere Anforderungen an Genauigkeit



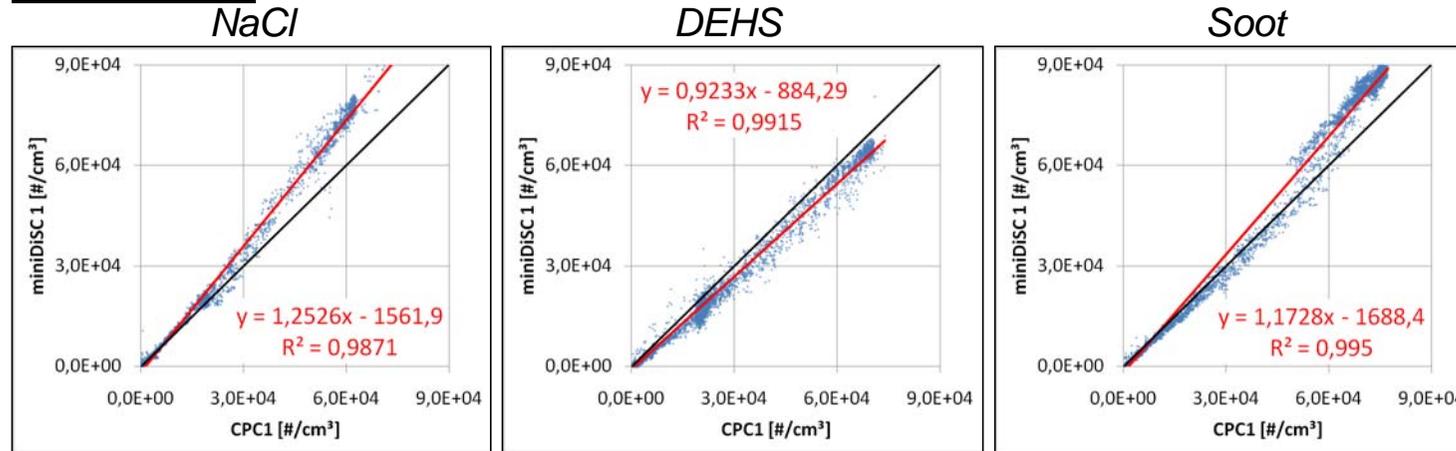
## Stufe 3

- Stationäre Messgeräte
- z.T. größen aufgelöste Messung, sub-mikroner und mikroner Größenbereich
- Hohe Anforderungen an Genauigkeit
- Sammlung der Partikel zur nachträglichen morphologischen und chemischen Analyse



# Messgeräte – Überprüfung der Vergleichbarkeit

## Stufe 2

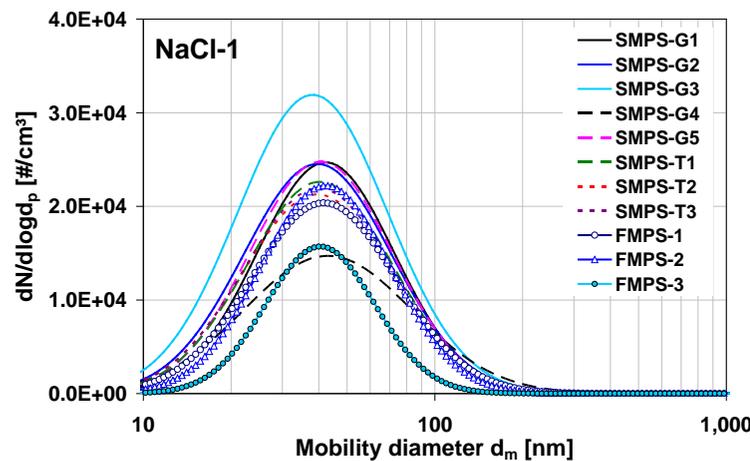


- Vergleichbarkeit generell im Bereich  $\pm 30\%$

Asbach *et al.*, *Ann. Occup. Hyg.* **56**: 606-621, 2012

Kaminski *et al.*, *J. Aerosol Sci.* **57**: 156-178, 2013

## Stufe 3



- Größenbestimmung  $\pm 5\%$
- Konzentrationsbestimmung:  $\pm 15\%$

Kaminski *et al.*, *J. Aerosol Sci.* **57**: 156-178, 2013

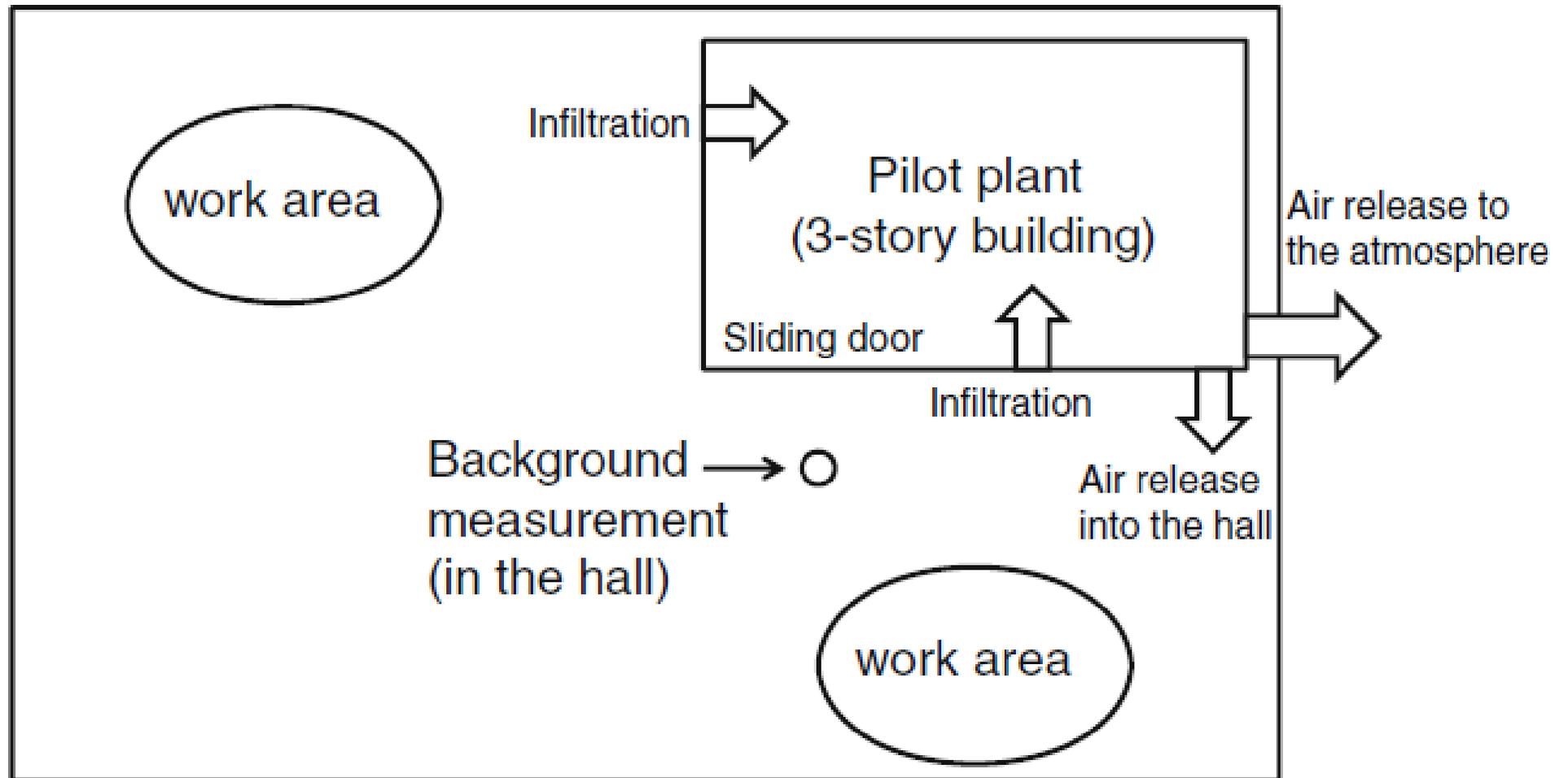


## Validierungsmessungen

- Messungen wurden an Nanopartikelsyntheseanlage des IUTA durchgeführt (zwei Messkampagnen), Produktion von nanoGEM Si-Nanopartikeln



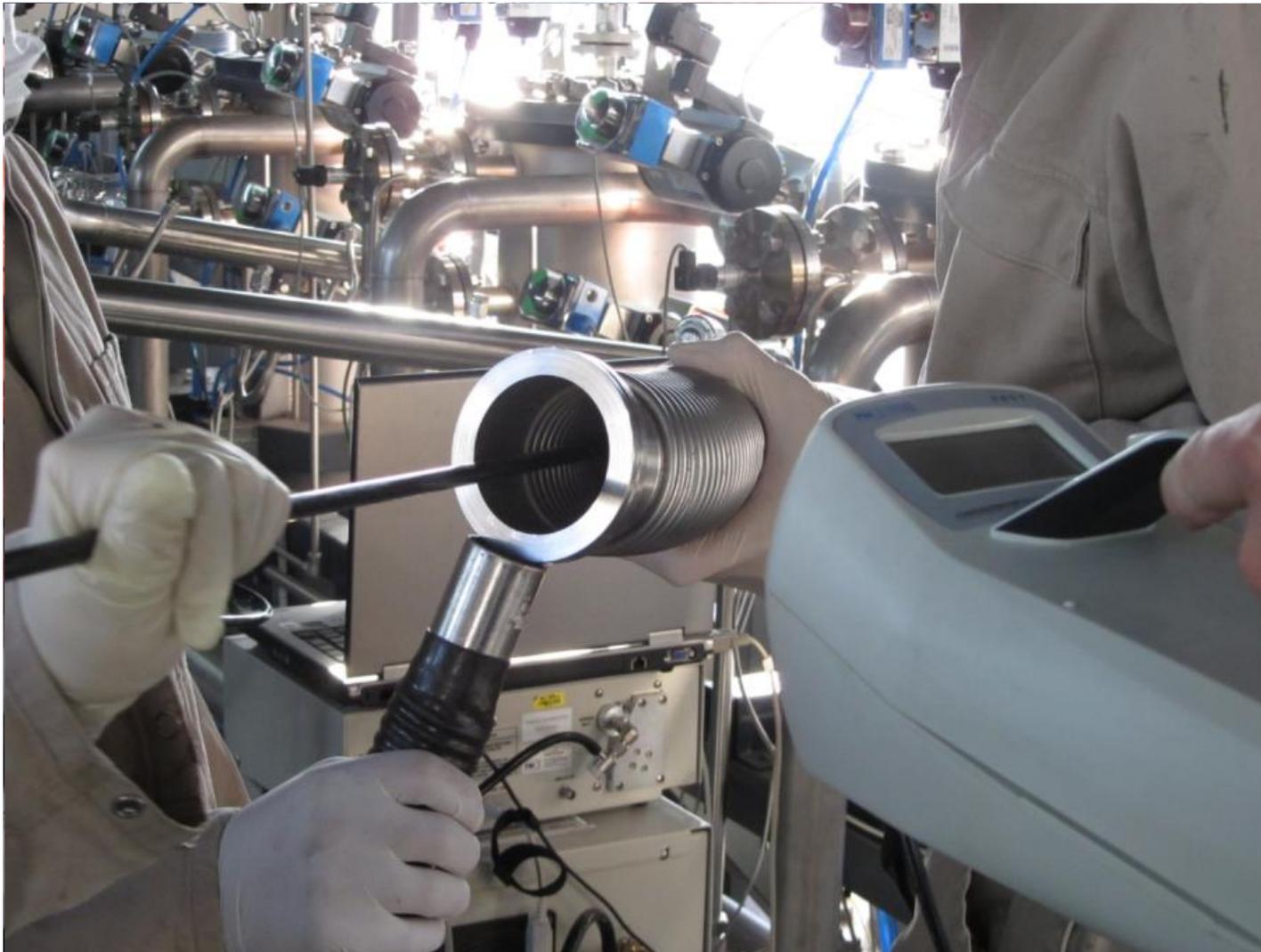
- Messungen jeweils durch mehrere Partner zur Überprüfung der Vergleichbarkeit der Herangehensweisen

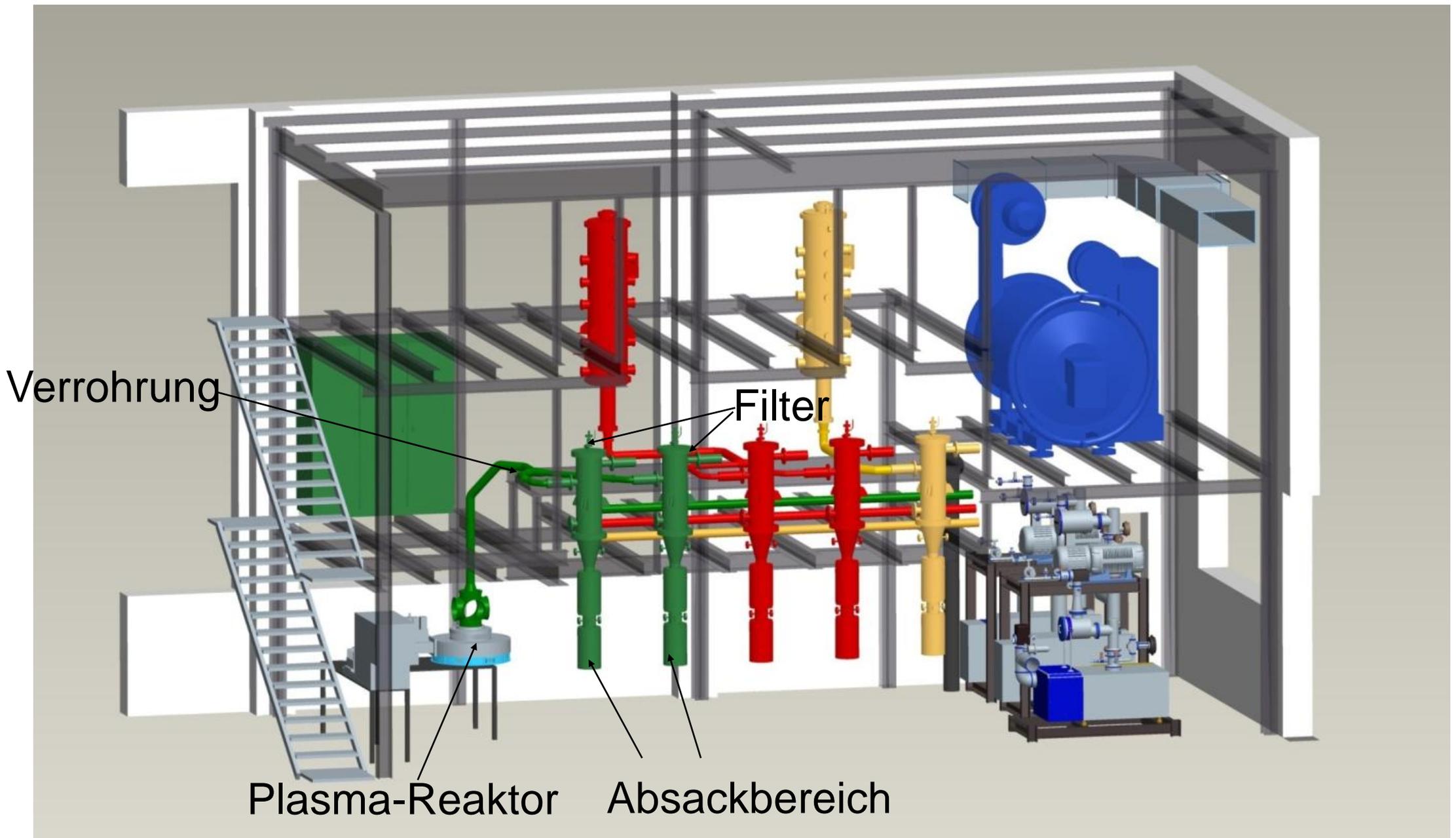


Aus: Wang et al., *J. Nanopart. Res.* **14**: 759, 2012

## Messorte

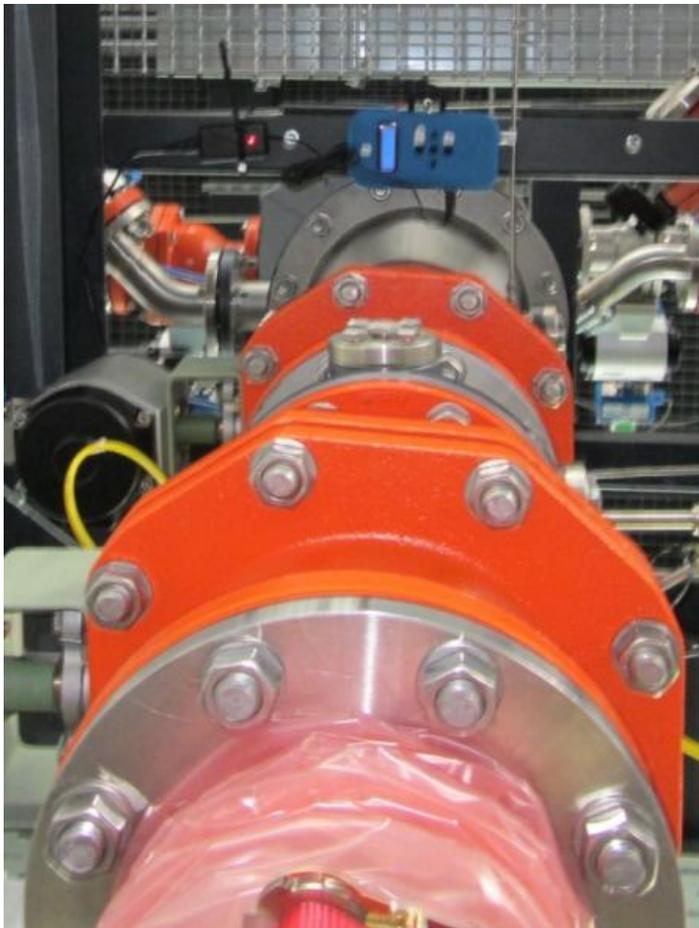
- Messungen gemäß Stufe 2 (Screening und Monitoring) und Stufe 3
- Messorte:





## Messorte Monitoring

- Monitore (miniDiSC) unter der Decke (Gitterrost), in der Nähe potenzieller Freisetzungen und in Abluft



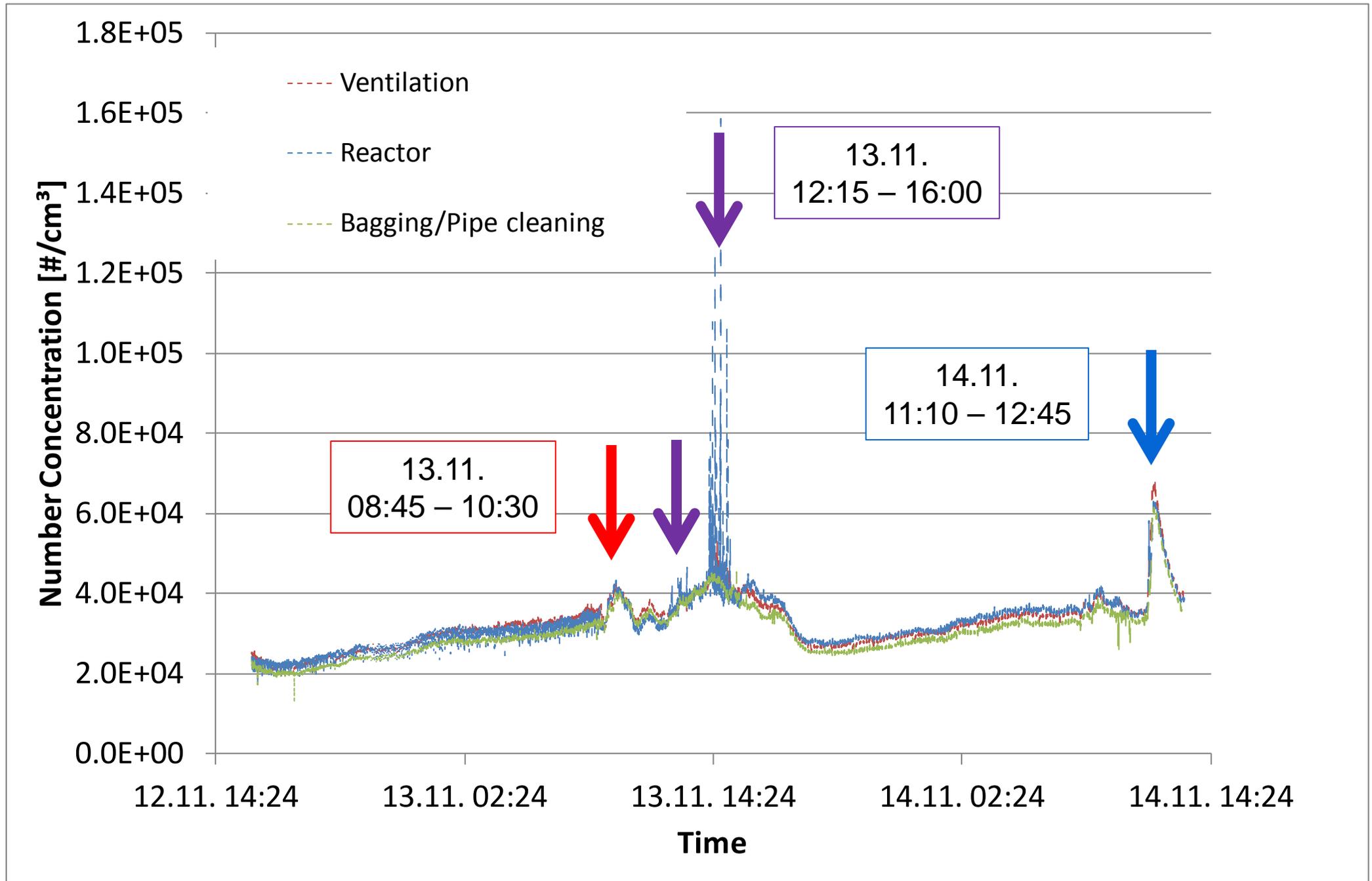
Absackung



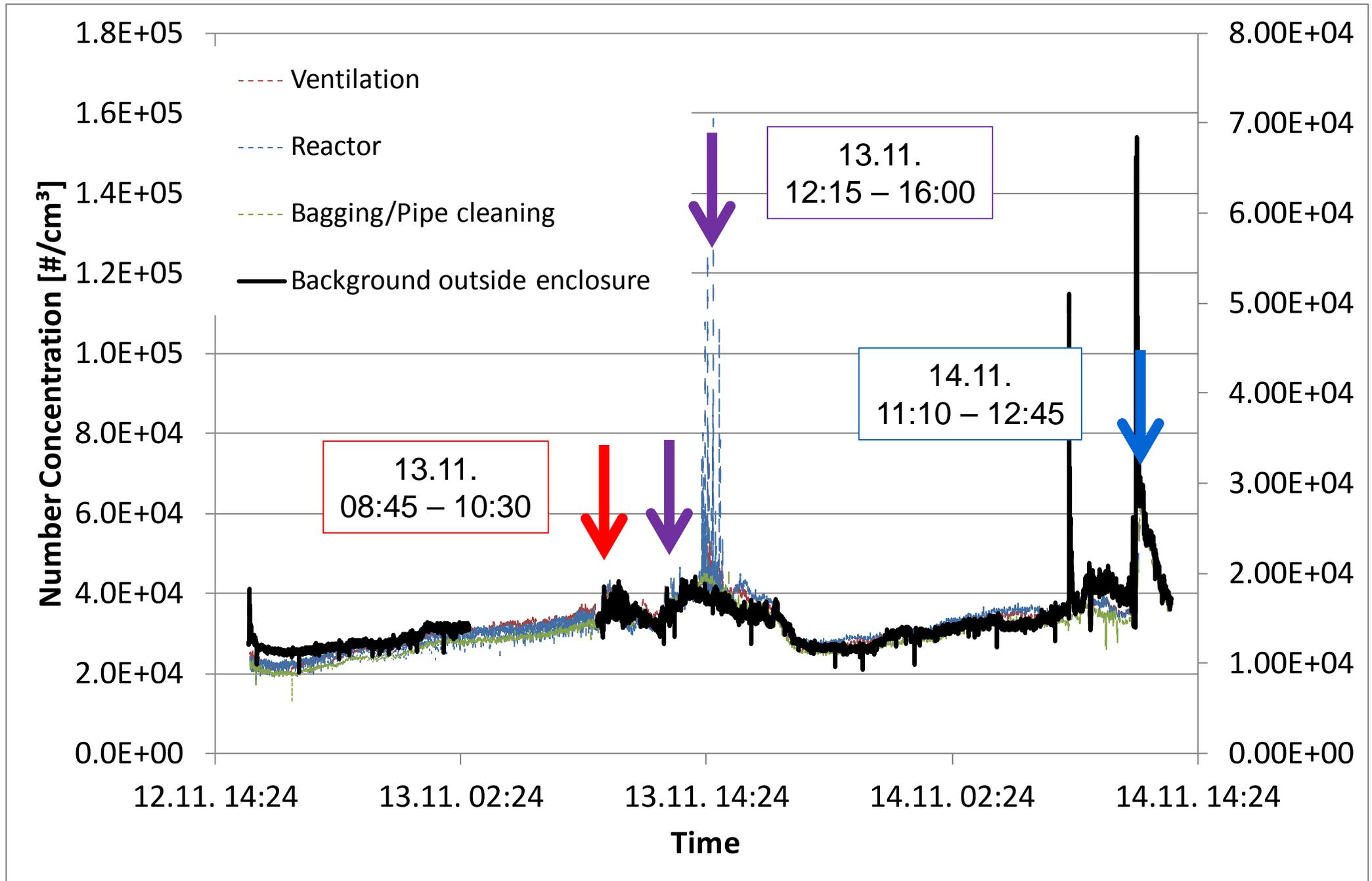
Reaktor

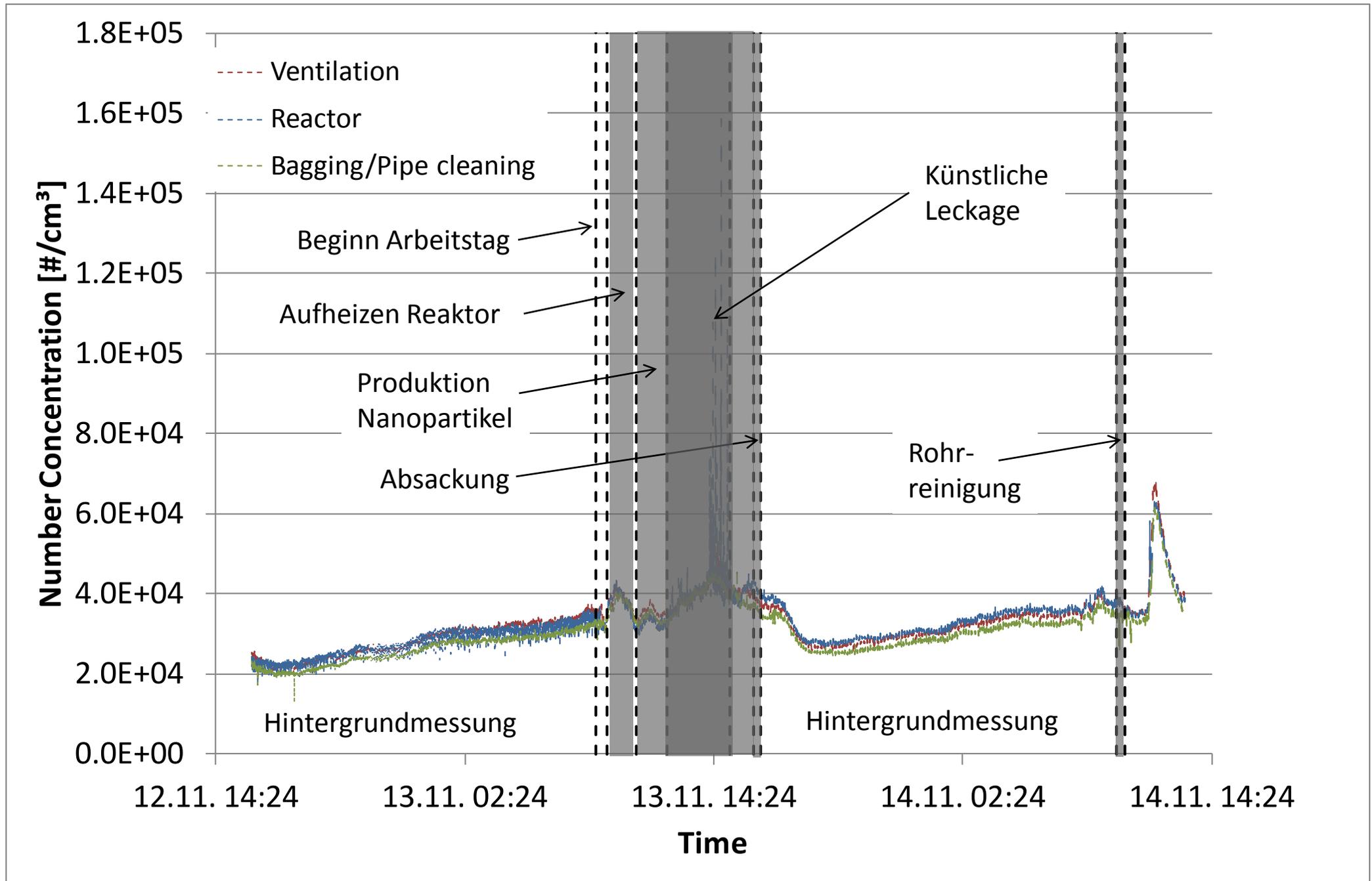


Abluft



# Ergebnisse Monitoring





# Leckage

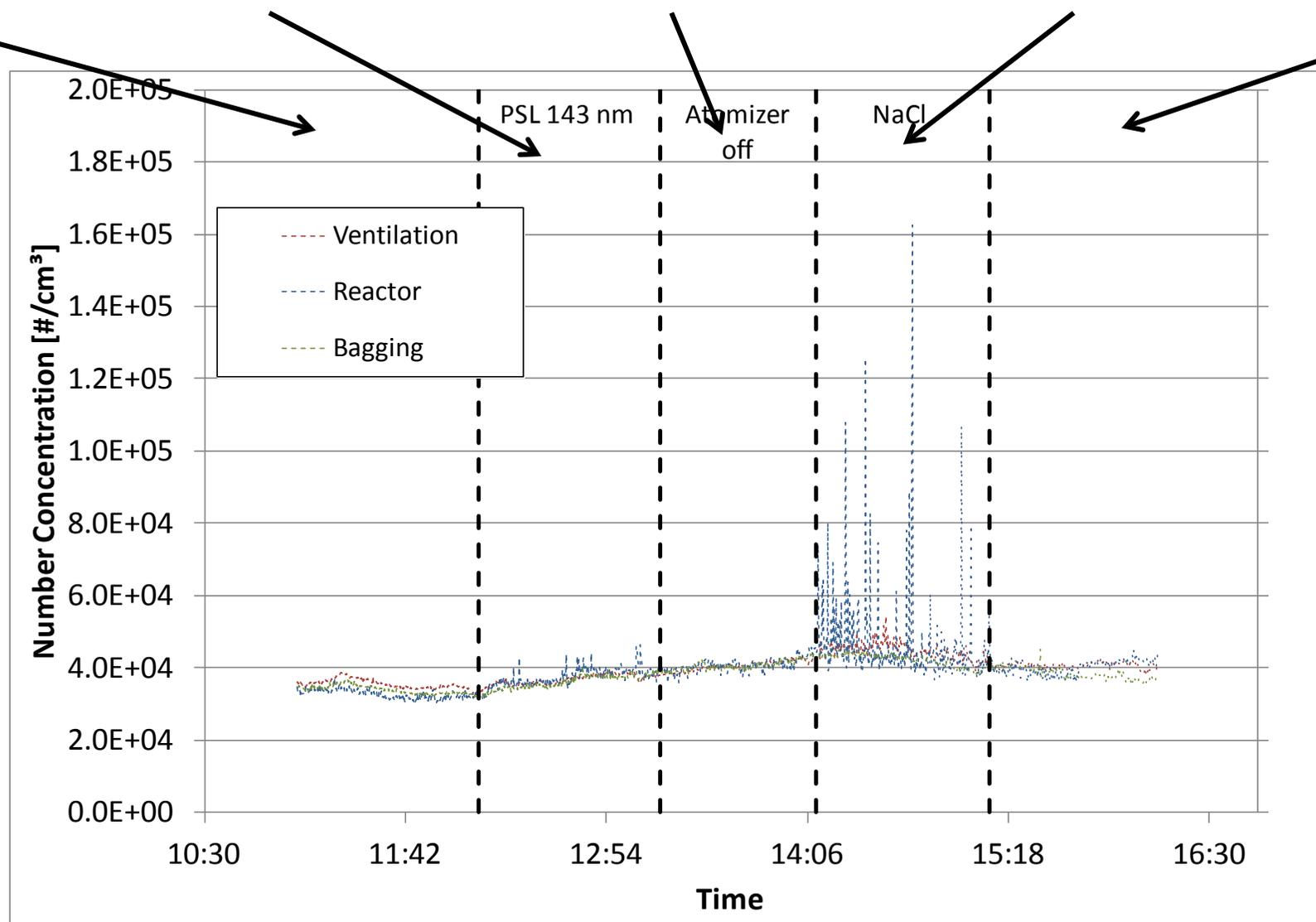
- Freisetzung aus Anlage wurde nicht erwartet
- Daher Herbeiführen einer „künstlichen Leckage“; Dispergierung von PSL und NaCl Partikeln mittels Atomizer

- 12:09 – 13:14: 143 nm PSL; 16,000 #/cm<sup>3</sup> „Leckage“
- 13:14 – 14:10: Atomizer aus
- 14:10 – 15:12: NaCl, mode 195 nm, 3,6\*10<sup>6</sup> #/cm<sup>3</sup>



Hintergrund vor PSL      Konzentration während PSL      Hintergrund nach PSL/vor NaCl      Konzentration während NaCl      Konzentration nach NaCl

$32,794 \pm 1120 \text{ \#/cm}^3$      $37,437 \pm 2025 \text{ \#/cm}^3$      $40,897 \pm 1420 \text{ \#/cm}^3$      $46,435 \pm 4270 \text{ \#/cm}^3$      $40,244 \pm 1549 \text{ \#/cm}^3$

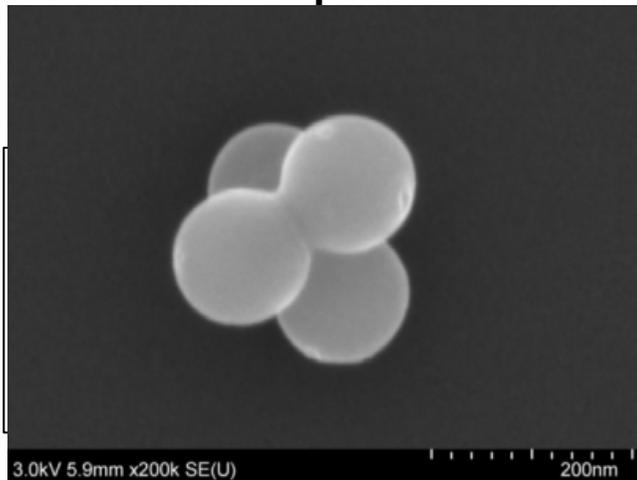


# Ergebnisse

Hintergrund vor PSL	Konzentration während PSL	Hintergrund nach PSL/vor NaCl	Konzentration während NaCl	Hintergrund nach NaCl
$32.794 \pm 1120 \text{ \#/cm}^3$	$37.437 \pm 2025 \text{ \#/cm}^3$	$40.897 \pm 1420 \text{ \#/cm}^3$	$46.435 \pm 4270 \text{ \#/cm}^3$	$40.244 \pm 1549 \text{ \#/cm}^3$

Mittlerer Hintergrund PSL  
 $36.845 \pm 4331 \text{ \#/cm}^3$

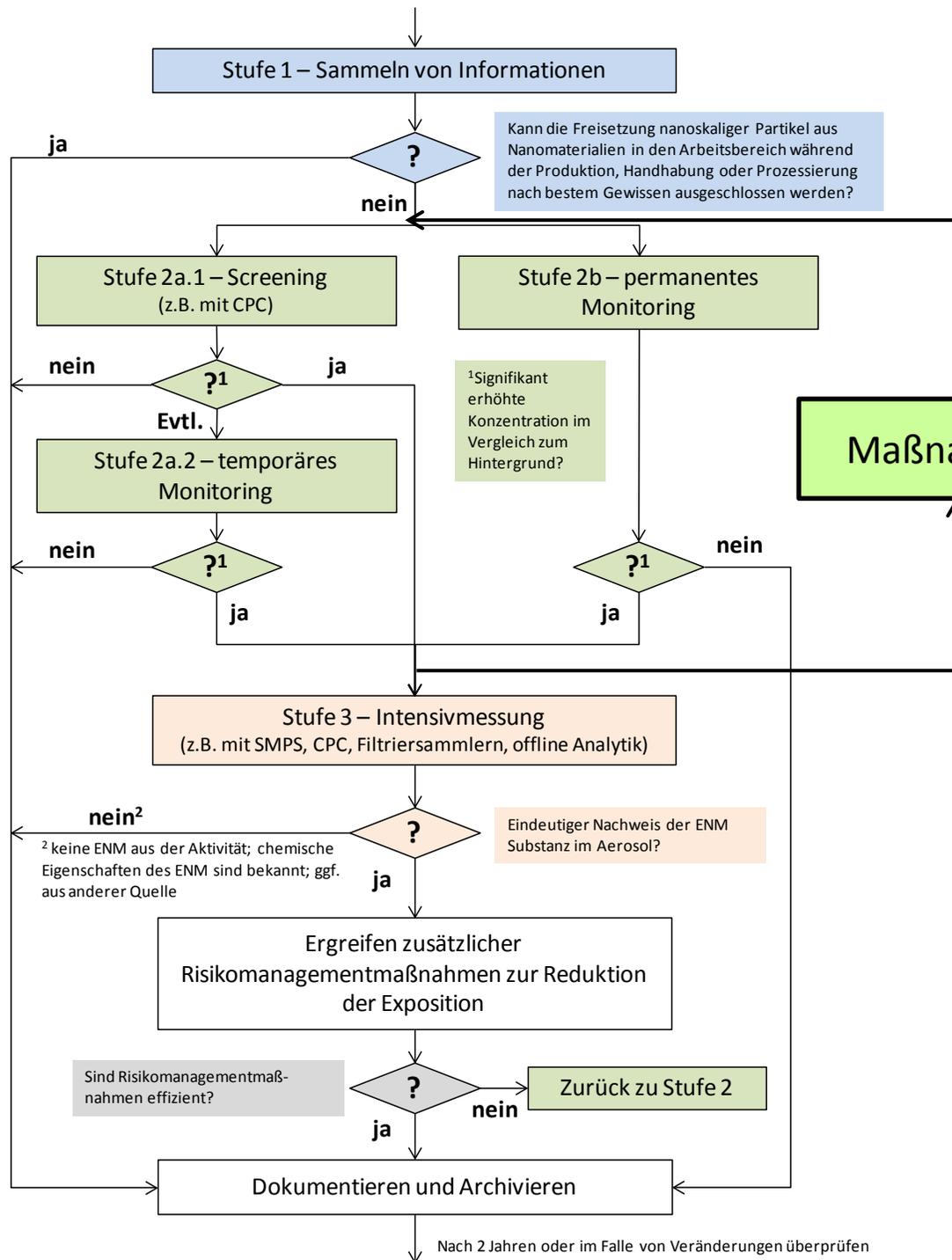
Mittlerer Hintergrund NaCl  
 $40.556 \pm 1493 \text{ \#/cm}^3$



**Netto Emission NaCl**  
 $5879 \text{ \#/cm}^3 > 3 * \sigma$   
**→ Signifikant**

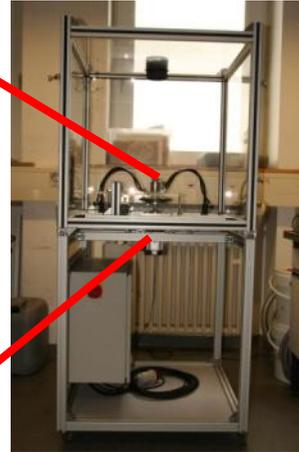
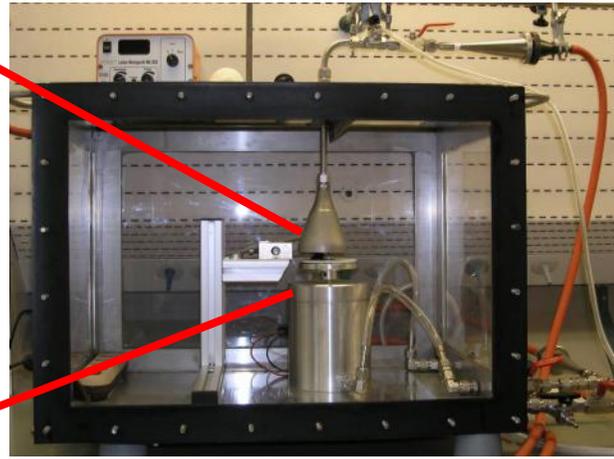
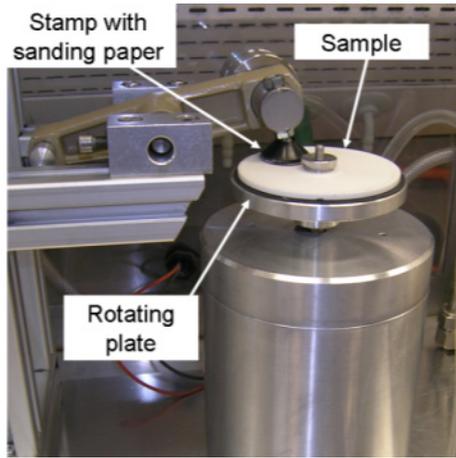
→ Hohe NaCl-Emissionsrate mit Monitoring als signifikante Erhöhung detektiert; geringe PSL-Emission per REM festgestellt

# Erkenntnisse aus Validierungsmessungen



- Alle Teilnehmer haben vergleichbare Ergebnisse erhalten
- Signifikanzgrenzen in Stufe 2 und 3 werden noch mal überarbeitet
- Stufe 3 sehr aufwändig und daher nur durchzuführen, wenn nicht vermeidbar
- Zusätzlicher „Loop“ nach Stufe 2; Praktikabilität spez. für KMU
- Publikation in Vorbereitung

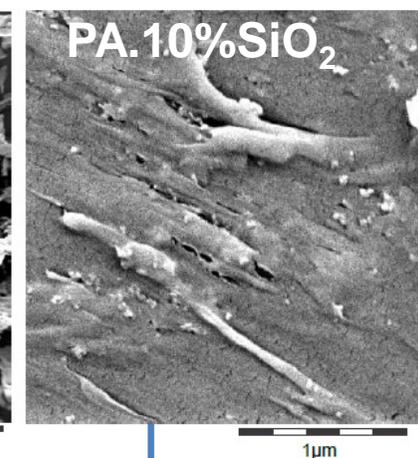
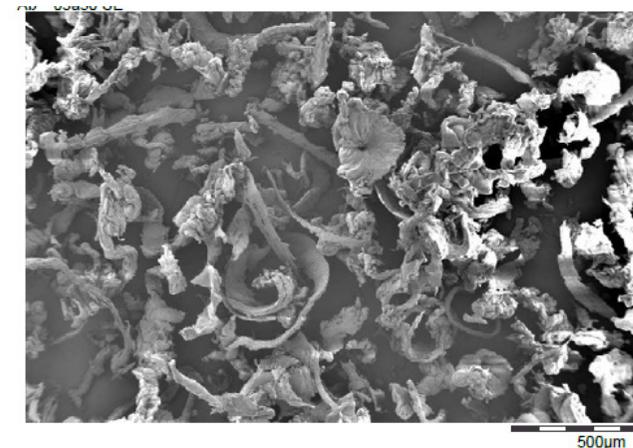
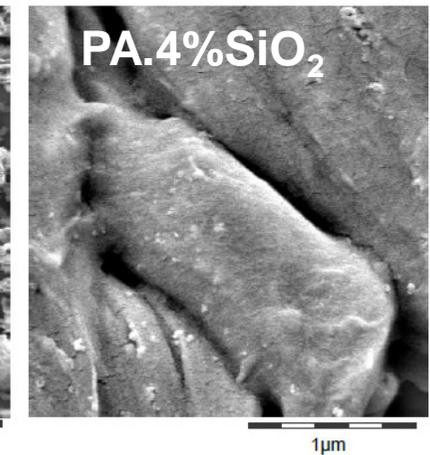
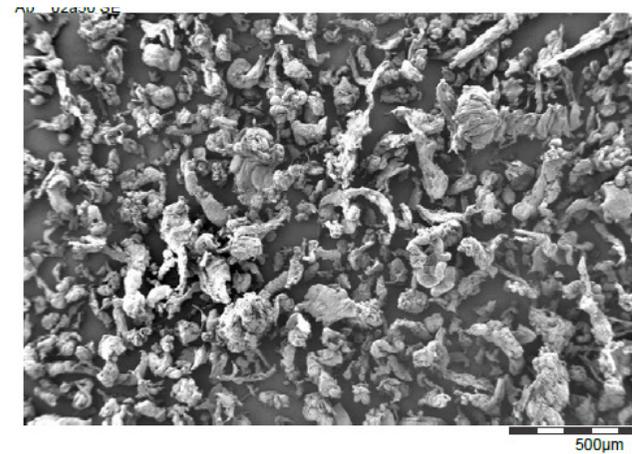
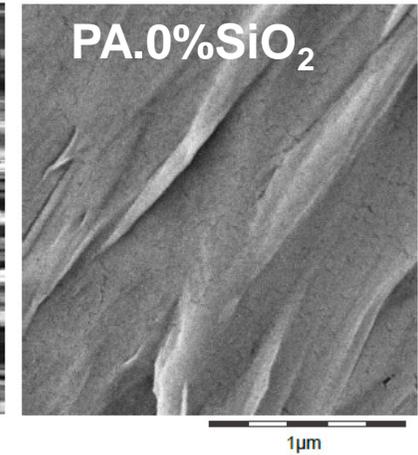
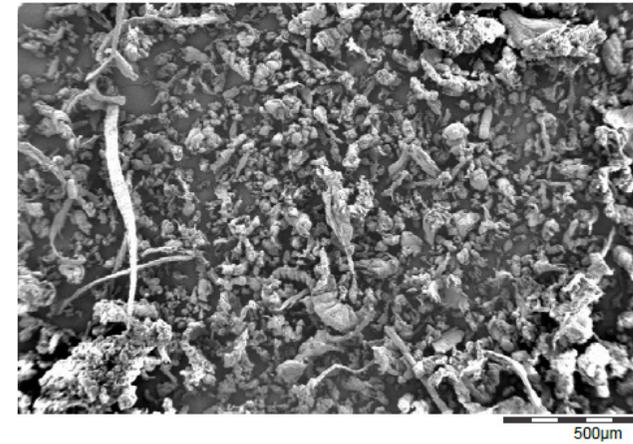
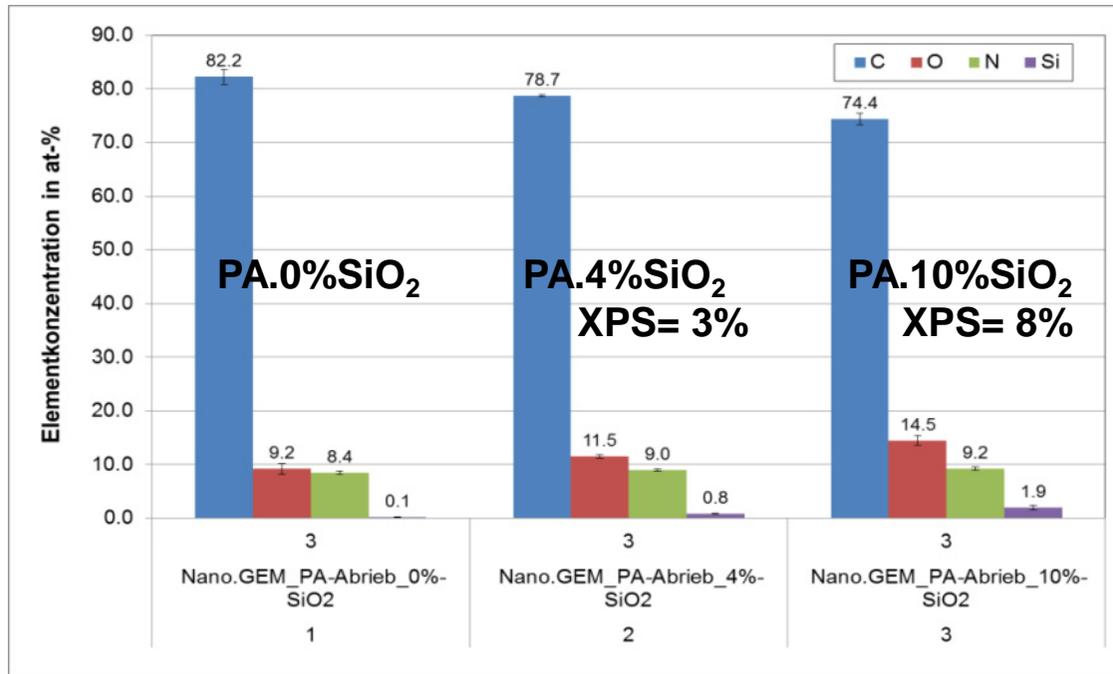
# Freisetzung aus Nanokompositen (Schleifen)



Bayer Technology Services

# Freisetzung aus PA.SiO<sub>2</sub>

P80 Schleifpapier  
250 g Auflagegewicht  
1,8 m/s Relativgeschwindigkeit

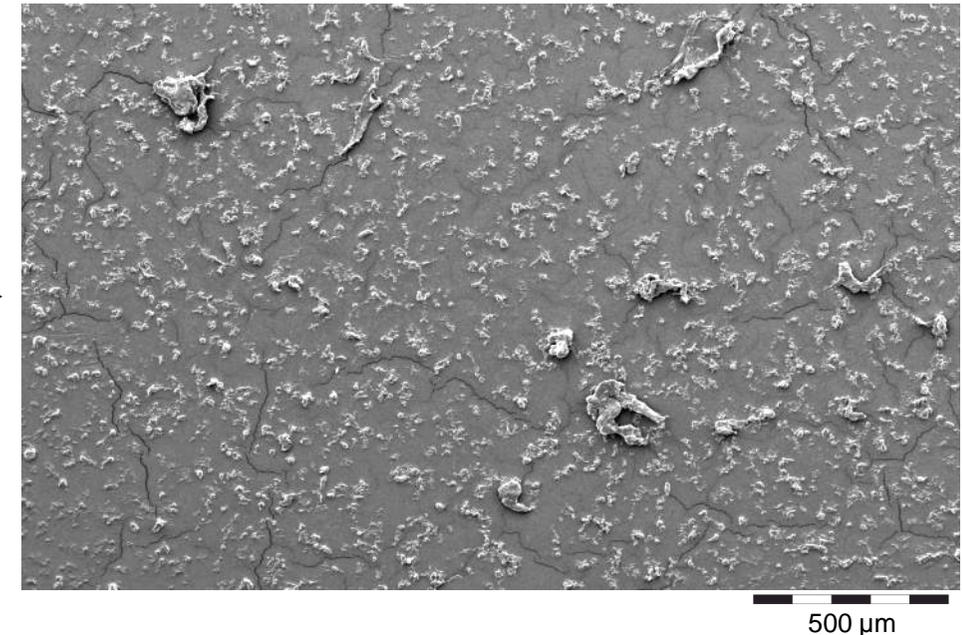
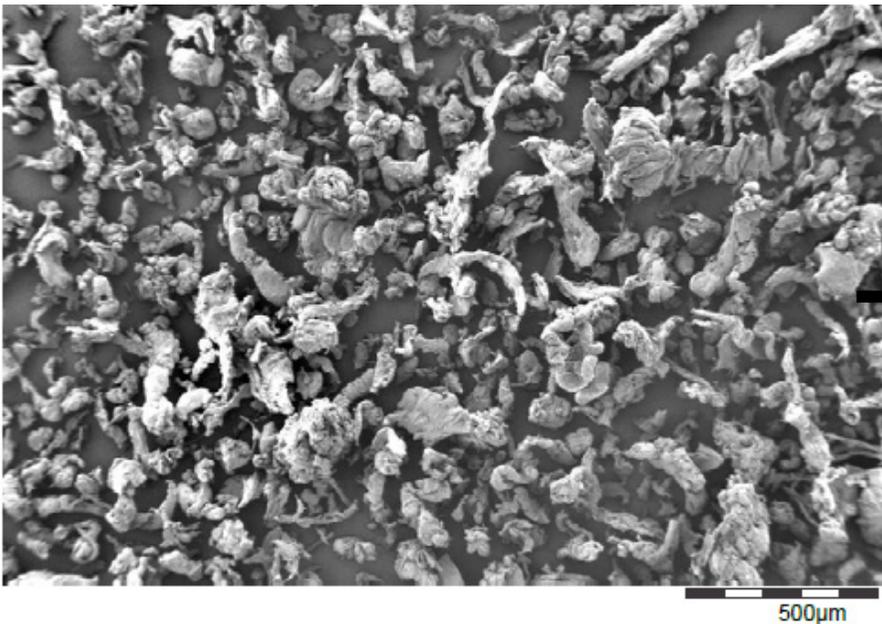
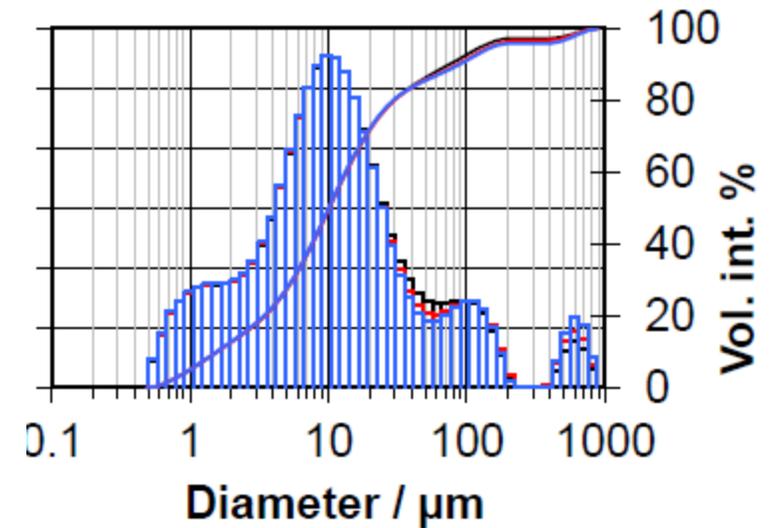
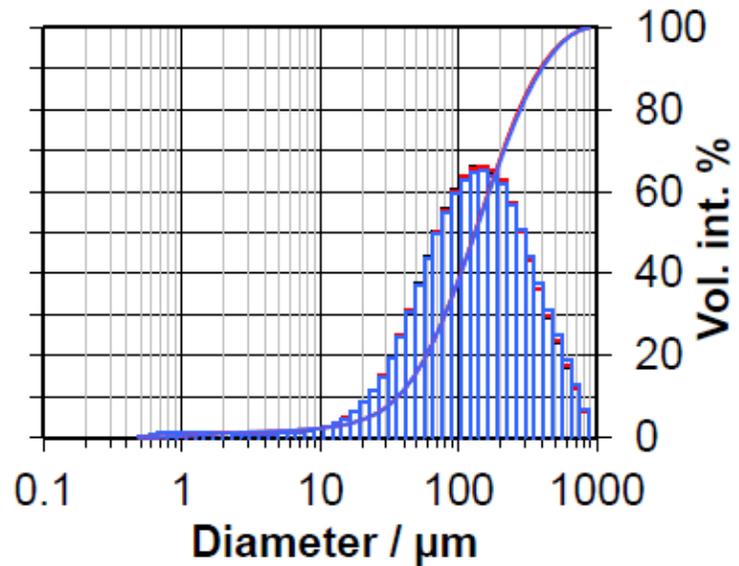


- Schleifen erzeugt 100 µm-große Polymer-Fragmente, die auf ihrer Oberfläche das originale Komposit darstellen
- Keine Hinweise auf freie SiO<sub>2</sub> Partikel durch Schleifen.

# Klassifikation inhalierbarer Anteile aus Schleifstaub für AP4 in vitro + Instillation

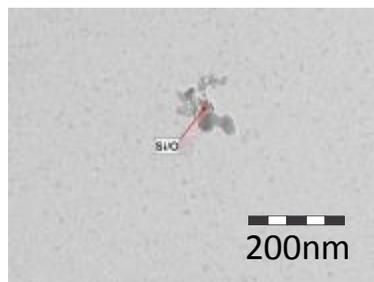
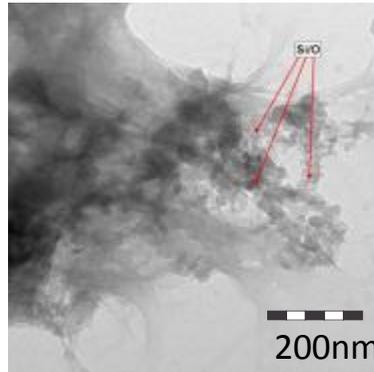
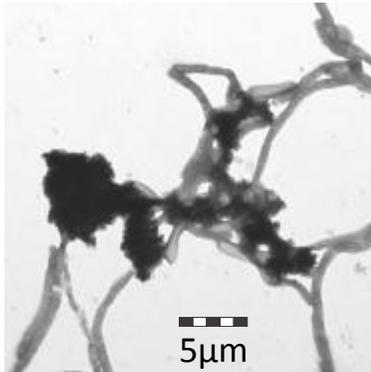
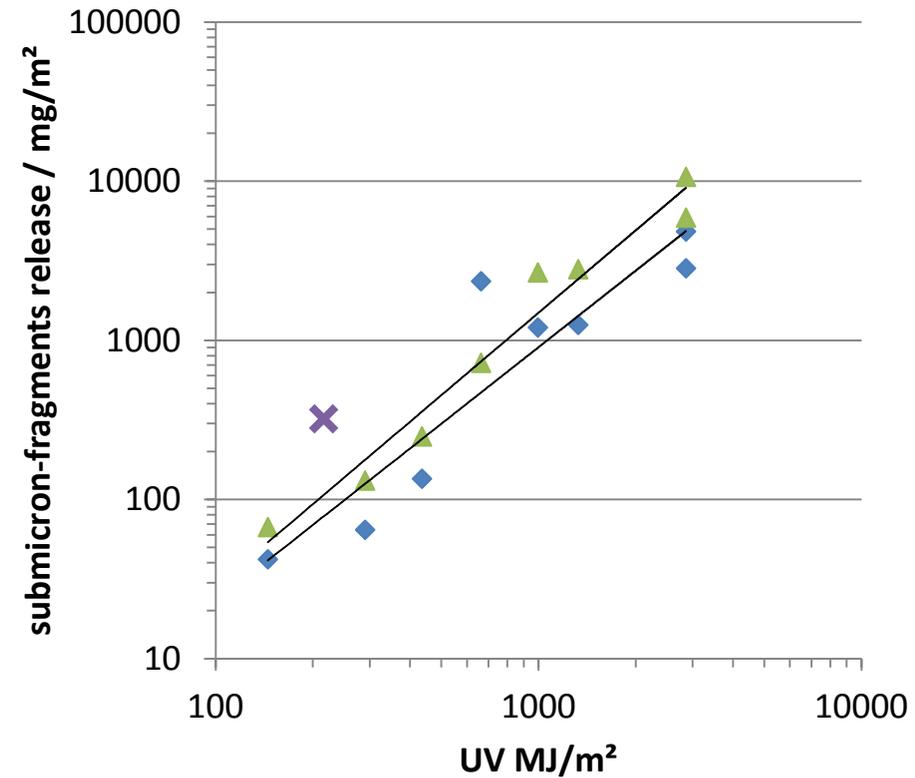
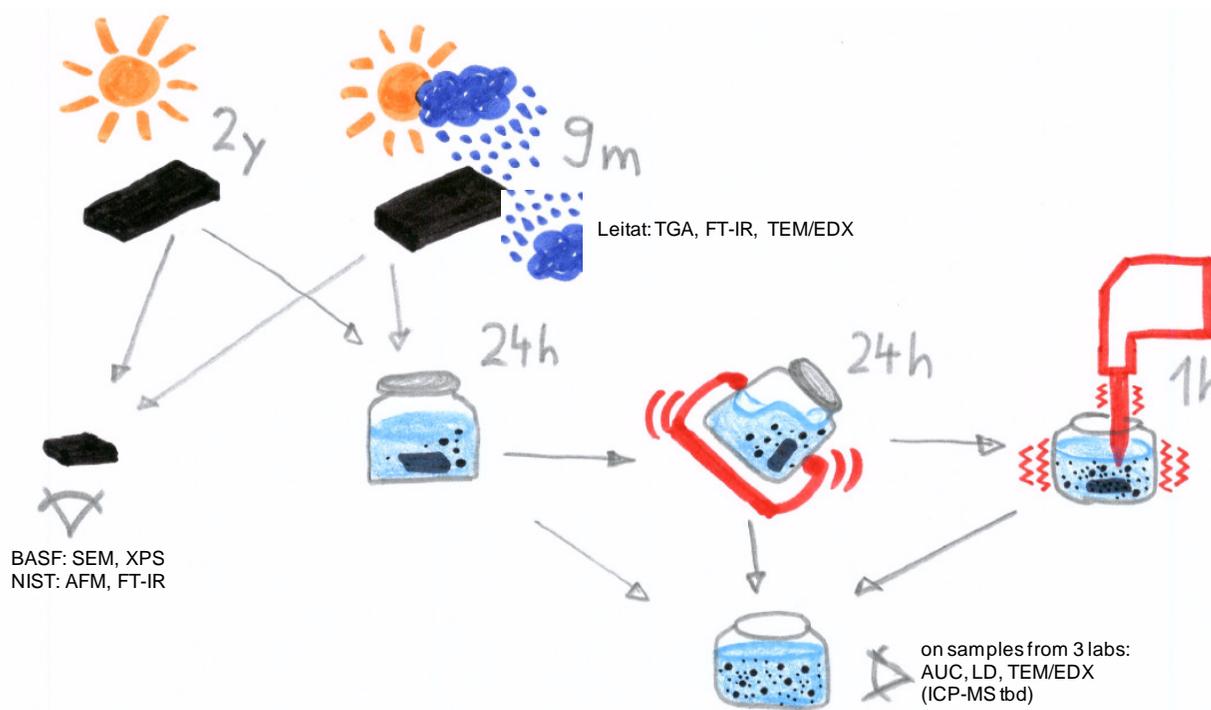
Suspension in DPPC/DOPC/DPPG  
in D<sub>2</sub>O + **Deagglomeration**

Sedimentation bei 1g für 2h  
95% Bodensatz, verwerfen  
**Überstand** waschen + einfrieren



# Verwitterung + Freisetzung

Kooperation nanoGEM – NIST (US) – NanoPolyTox (FP7)



Abgelöste Strukturen  
Immersion+ Schüttler  
nach UV (+Regen):  
PA + 4% SiO<sub>2</sub>

- **Qualitativ gleiche Fragmente aus spontaner Freisetzung in Regenwasser und aus Immersion: 90% Polymer**
- **Etwa 3mg / MJ, gleiche Größenordnung aber mehr durch Regen ( X ) statt UV+Immersion ( — )**
- **Weitere Harmonisierung in EU SUN + GuideNano + ILSI NanoRelease (EPA)**

## Fazit und Ausblick

---

- Ein pragmatischer, gestufter Ansatz zur Erfassung der Exposition gegenüber Nanopartikeln wurde entwickelt und messtechnisch überprüft; SOPs verfügbar
- Ansatz erlaubt wesentlich vereinfachte Herangehensweise und ist damit z. B. auch für KMU anwendbar
- SOPs sind an diverse nationale und internationale Normungs- und Harmonisierungsgremien verteilt worden (u.a. OECD, CEN, EU-FP7 Projekte)
- Schleifen von Nanokompositen erzeugt  $\mu\text{m}$ -große Polymer-Fragmente ohne Hinweise auf freie NP
  - Ringversuch zur Reproduzierbarkeit der Methodik
- Bewitterung zersetzt die polymere Matrix und entlässt Fragmente ins Ablaufwasser, die auch NP enthalten.
  - Vereinfachte Methode „UV+immersion“ gibt semi-quantitativ gleiche Resultate wie die aufwendige Nanopolytox-Methode

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

Vielen Dank an alle MitstreiterInnen im AP2:

IUTA: H. Kaminski, T.A.J. Kuhlbusch, B. Stahlmecke

BAuA: S. Plitzko, N. Dziurowitz

BASF SE: W. Wohlleben, U. Götz, M. Meyer

Bayer: M. Voetz, H.J. Kiesling, A. Schwiegelshohn

IBE R&D: M. Wiemann

IGF: D. Dahmann, C. Monz

PA: R. Bräunig

IPC: P. Rösch

Tascon: D. Breitenstein



### Standard Operation Procedures

For assessing exposure to nanomaterials, following a tiered approach

Date: June 26<sup>th</sup>, 2012

Authors:

Christof Asbach<sup>1</sup>, Thomas A.J. Kuhlbusch<sup>1</sup>, Heinz Kaminski<sup>1</sup>, Burkhard Stahlmecke<sup>1</sup>, Sabine Plitzko<sup>2</sup>, Uwe Götz<sup>3</sup>, Matthias Voetz<sup>4</sup>, Heinz-Jürgen Kiesling<sup>4</sup>, Dirk Dahmann<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Institute of Energy and Environmental Technology (IUTA) e.V., Duisburg, Germany

<sup>2</sup> Federal Institute of Occupational Safety and Health (BAuA), Berlin, Germany

<sup>3</sup> BASF SE, Ludwigshafen, Germany

<sup>4</sup> Bayer Technology Services GmbH (BTS), Leverkusen, Germany

<sup>5</sup> Institute for the Research on Hazardous Substances (IGF), Bochum, Germany

SPONSORED BY THE



Verfügbar unter  
[www.nanoGEM.de](http://www.nanoGEM.de)  
 unter Veröffentlichungen

# Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

