

# Messung der inhalativen Exposition gegenüber Nanomaterialien – Möglichkeiten und Grenzen

S. Plitzko, N. Dziurawitz, C. Thim, C. Asbach, H. Kaminski, M. Voetz, U. Goetz, D. Dahmann

**Zusammenfassung** Messungen der inhalativen Exposition gegenüber Nanomaterialien an Arbeitsplätzen erfordern nicht nur Erfahrungen im Umgang mit den anspruchsvollen Messgeräten, sondern auch investigatives Vorgehen beim Aufspüren von möglichen Hintergrundbelastungen, um repräsentative Messergebnisse zu erhalten. Um das Vorgehen bei den Messungen zu vereinheitlichen, wurden erste Konventionen für die Erfassung von ultrafeinen Aerosolen/Nanomaterialien sowie ein gestufter Messansatz zu deren Expositionsabschätzung aufgegriffen und in dem BMBF-Forschungsprojekt nanoGEM durch die Erstellung spezieller Standardarbeitsanweisungen (SOPs) konkretisiert. Zusammenfassend wird über die Phase der SOP-Validierung berichtet, in der sowohl bei den Messungen üblicherweise eingesetzte Messgeräte auf ihre Verwendbarkeit geprüft als auch die Herangehensweise unterschiedlicher Messinstitute bei den Messungen an realen Arbeitsplätzen verglichen wurde. Ausgehend von den vorhandenen Messerfahrungen werden die Ansätze zur Expositionsabschätzung kritisch diskutiert und ein möglicher Ausblick für harmonisierte Expositionsmessungen gegeben. Insbesondere auf die Expositionsbestimmung gegenüber faserförmigen Nanomaterialien wird eingegangen, da eine morphologische und somit wirkungsbezogene Charakterisierung verschiedenster Carbon Nanotubes (CNT) und Carbon Nanofibers (CNF) zwingend erforderlich erscheint.

## 1 Eine erste internationale Konvention zur Messung von ultrafeinen Aerosolen und deren Agglomeraten und Aggregaten

Die Grundlage jeder epidemiologischen Studie bilden repräsentative Expositionsmessungen nach allgemein anerkannten Messstrategien. Ferner werden erst durch allgemein anerkannte Messstrategien Ergebnisse auch im internationalen Kontext vergleichbar. Aktuell werden europa- und weltweit Messstrategien zur inhalativen Expositionsermittlung von Nanomaterialien an Arbeitsplätzen diskutiert. Basis für die Diskussion bildet eine revidierte internationale

## Measuring the inhalative exposure to nanomaterials – Possibilities and limitations

**Abstract** Measurements of the inhalative exposure to nanomaterials at the workplace require not only expert knowledge about the application of sophisticated equipment but also an investigative approach for the detection of probable background contaminants for representative measurement results. To harmonize the measurement procedure, conventions for the detection of ultrafine aerosols/nanomaterials were taken up. A tiered approach for the measurement and assessment of nanomaterial exposure was compiled, implementing special standard operation procedures (SOPs). This paper summarizes the validation phase of the SOPs. On the one hand the measurement devices used were tested for applicability. On the other hand the approach by different institutes to the measurement strategy was compared. Based on the impressions and experience attained by applying the tiered approach different exposure assessments are discussed critically. An outlook to possible harmonized measurements of exposure is also given. Especially the determination of exposure to fibrous nanomaterials is discussed since a morphological and therefore effect based characterization of diverse carbon nanotubes (CNTs) and carbon nanofibers (CNFs) seems to be mandatory.

Messkonvention von 1998, die u. a. als erste den messtechnischen Hinweis gab, dass die primär zu messende Größe bei der Expositionsbestimmung von Nanomaterialien und ultrafeinen Aerosolen die Partikelanzahlkonzentration ist [1; 2]. Grund dafür ist die Eigenbewegung der ultrafeinen Aerosole, die durch die Brownsche Molekularbewegung bestimmt wird. Damit sind die Teilchen unabhängig von Schwerkraft und Dichte und die wirkrelevante Messgröße ist die Partikelanzahl, bestimmt über den Mobilitäts- (oder Diffusions-) Äquivalentdurchmesser der Partikel.

Seitdem wurden etliche Messungen der Partikelanzahlkonzentration an Arbeitsplätzen oder auch im Umweltbereich von ultrafeinen Aerosolen sowie beabsichtigt hergestellten Nanomaterialien durchgeführt [3 bis 5]. Vergleichbar sind diese ersten Messergebnisse aufgrund des sehr unterschiedlichen Vorgehens bei den Messungen meist nicht, zeigen aber deutlich, mit welchen Schwierigkeiten und Problemen man bei den Messeinsätzen zu rechnen hat.

Die Messgeräte zur Bestimmung der zeitlich aufgelösten Partikelanzahlkonzentration, wie Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), Condensation Particle Counter (CPC) und Aerosolelektrometer, erlauben keine stoffliche Unterscheidung und keine Trennung zwischen festen und flüssigen Aerosolen. Damit ist eine Differenzierung der zu messenden Nanomaterialien von den ubiquitär vorkommenden ultrafeinen Aerosolen wie Dieselmotoremissionen, Salzaerosole oder Partikel aus dem Hausbrand nicht möglich. Im Arbeitsbereich sind neben den typischen ultrafeinen Aerosolen von Schweißrauch oder Schleifprozessen auch Emissionen von Elektro- und Zweitaktmotoren, Emissionen aus heißen (gefetteten) Metallteilen, Emissionen aus Brennöfen usw. als Hintergrund zu berücksichtigen (siehe **Bild 1**). Hier kön-

Dipl.-Ing. Sabine Plitzko,

Dipl.-Ing. (FH) Nico Dziurawitz, Carmen Thim,

Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Berlin.

Dr.-Ing. Christof Asbach, Dipl.-Ing. Heinz Kaminski,

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA), Duisburg.

Dr. Matthias Voetz,

Bayer Technology and Services GmbH (BTS), Leverkusen.

Dipl.-Ing. Uwe Goetz,

BASF SE, Ludwigshafen.

Dr. rer. nat. Dirk Dahmann,

Institut für Gefahrstoff-Forschung der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (IGF), Bochum.

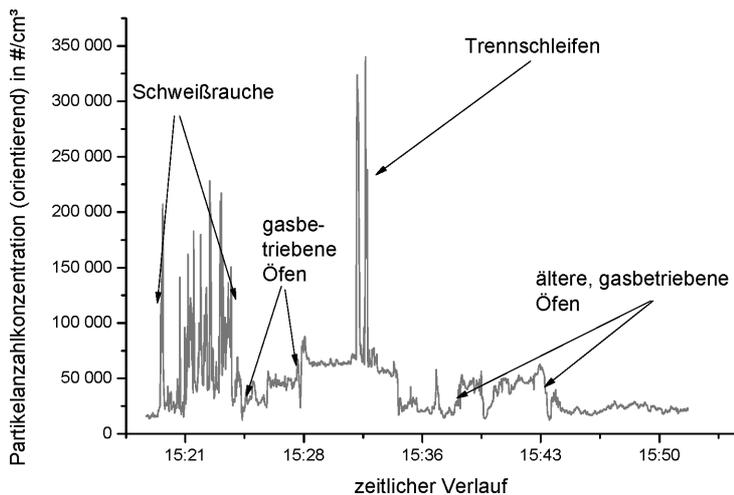


Bild 1. Messungen möglicher Emittenten von ultrafeinen Aerosolen (Hintergrundmessungen an einem Arbeitsplatz).

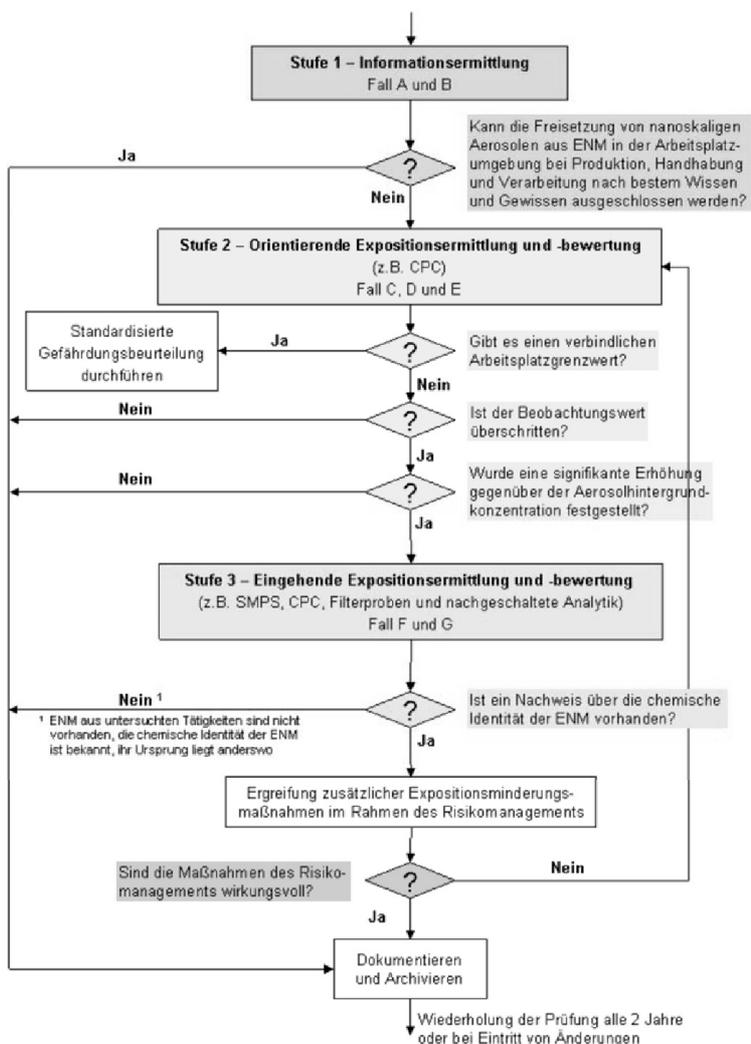


Bild 2. Schematische Darstellung des gestuften Messansatzes, ENM: engineered nanomaterials, Nanomaterialien.

nen Messstrategien Hilfestellungen geben, wie trotz der ubiquitär vorhandenen Hintergrundkonzentration eine Expositionsabschätzung durchführbar ist. Weiterhin müssen die unterschiedlichen Metriken und Messbereiche der eingesetzten Messgeräte abgestimmt und die Ergebnisse vergleichbar gemacht werden. So arbeiten

die personengetragenen Messgeräte wie NanoTracer oder DiSCmini z. B. in einem Messbereich von 10 bis 300 nm [6]. Das SMPS wird abhängig vom eingesetzten Differential Mobility Analyzer (DMA) häufig in einem Messbereich von 10 bis 1 000 nm betrieben, vergleichbar mit einem tragbaren CPC (handheld CPC, TSI Modell 3007). Bereits an diesen Beispielen ist zu erkennen, dass ein einheitliches Vorgehen sowohl bei der Messung der inhalativen Exposition gegenüber Nanomaterialien als auch bei der Auswertung zwingend notwendig ist.

## 2 Gestufter Messansatz und Standardarbeitsanweisungen zur Expositionsabschätzung gegenüber Nanomaterialien

Die oben genannten Probleme wurden im Forschungsprojekt nanoGEM aufgegriffen und erste Ansätze der Messstrategien zur Bestimmung der inhalativen Exposition gegenüber Nanomaterialien in Form von speziellen Standardarbeitsanweisungen (SOP) erarbeitet [7]. Mit Validierungsmessungen, an denen fünf Institute beteiligt waren, wurden diese Messstrategien überprüft.

Grundlagen der in nanoGEM erstellten SOPs bilden die Messkonvention und das Konzept einer gestuften Expositionsabschätzung, das von einem Arbeitskreis des Verbands der chemischen Industrie (VCI) erarbeitet wurde, bestehend aus der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI), dem Institut für Arbeitsschutz der DGUV (IFA), dem Institut für Energie- und Umwelttechnik (IUTA) und Industrievertretern [8]. Grundgedanke des gestuften Ansatzes ist, den sehr hohen technischen, zeitlichen und finanziellen Aufwand bei den Messungen durch ein pragmatisches Vorgehen zu reduzieren, um auch Start-up-Firmen und kleinen und mittleren Unternehmen eine erste Expositionsabschätzung zu ermöglichen (siehe Bild 2). Der dreistufige Ansatz findet dann Anwendung, solange keine bindenden gesundheitsbasierten Grenzwerte für die Nanomaterialien existieren [8].

Dieser generalisierte Ansatz wurde im Projekt nanoGEM mit konkreten Messstrategien in Form von SOPs erweitert [9]. Es wurden drei Haupt-SOPs erstellt, in denen u. a. praktische Hinweise zum Einsatz von Messgeräten, qualitätssichernden Maßnahmen und zur Dokumentation gegeben werden. Insbesondere musste aber geklärt werden, wie die Hintergrund-aerosolbelastungen von den eigentlich zu erfassenden Produktpartikel-Anzahlkonzentrationen getrennt werden können, ab wann Eingreifwerte überschritten und Überschreitungen signifikant sind. Der messstrategische Ansatz teilt sich in die folgenden drei Stufen auf:

### ● Stufe 1: Sammeln von Informationen

Innerhalb der Stufe 1 muss geklärt werden, z. B. durch eine Begehung der Anlage, ob Nanomaterialien an den Arbeitsplätzen vorhanden sind und ob diese prozessbedingt freigesetzt werden können. Kann die Freisetzung von Nanomaterialien nicht ausgeschlossen werden, ist eine eventuelle Exposition in der Stufe 2 abzuklären.

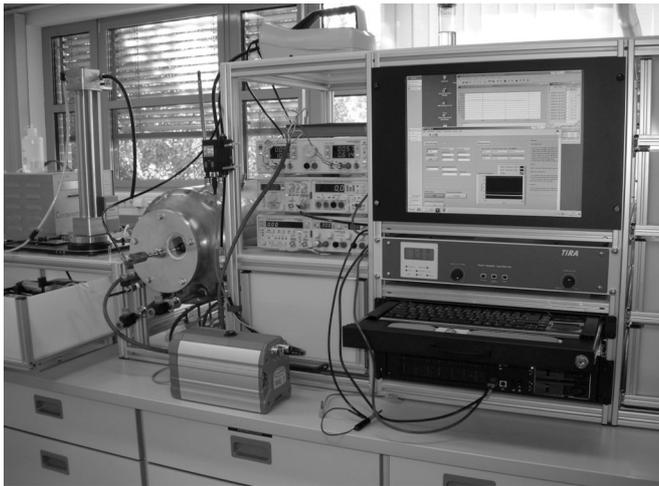


Bild 3. Beispiel einer Messung der Außenluftkonzentration nach Stufe 3 (Zweigerätelösung, Messung am Arbeitsplatz und im Außenbereich).



#### ● Stufe 2: Screening bzw. Monitoring

Sind keine gesundheitsbasierten Grenzwerte für die Nanomaterialien vorhanden, werden Messungen durchgeführt und die Ergebnisse mit einem Eingreifwert, der z. B. aus mehreren repräsentativen Hintergrundmessungen gebildet werden kann, verglichen. Diese Messungen können als kurzzeitiges Screening oder temporäres bzw. permanentes Monitoring durchgeführt werden. Ist der Eingreifwert überschritten und die Überschreitung signifikant, wird die eventuelle Exposition in der Stufe 3 genauer erfasst. Expositionsmessungen in Stufe 2 werden mit einfach zu bedienenden und tragbaren Geräten in limitiertem Umfang durchgeführt. Als Messgrößen kommen hierfür insbesondere Partikelkonzentrationen, z. B. die gesamte Anzahlkonzentration, in Betracht. Als Messgeräte stehen tragbare Kondensationspartikelzähler (handheld CPCs) und Geräte, die auf elektrischer Diffusionsaufladung basieren (miniDiSC, nanoTracer, Aerotrak 9000), zur Verfügung.

#### ● Stufe 3: Intensivmessung

In der Stufe 3 wird mit einem großen Messgeräteaufwand eine mögliche Exposition am Arbeitsplatz gegenüber Nanomaterialien (Produktpartikel) beurteilt. Dabei kommen Messgeräte wie das SMPS, CPC, Nanoparticle Surface Area Monitor (NSAM) oder Optical Particle Counter (OPC) zum Einsatz. Gleichzeitig werden Sammelsysteme eingesetzt, die Aerosolproben von der Arbeitsplatzatmosphäre für eine anschließende Analyse im Rasterelektronenmikroskop (REM), Transmissionselektronenmikroskop (TEM) oder durch Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) ziehen. Messungen in Stufe 3 umfassen immer auch eine Betrachtung der Partikelhintergrundbelastung entweder durch zeitgleiche Messung an einem repräsentativen Hintergrundstandort (Zweigerätelösung) oder durch Messung der Belastung am eigentlichen Messort vor und nach Einsetzen des zu beurteilenden Prozesses (Eingrätelösung). Werden Nanomaterialien (Produktpartikel) am Arbeitsplatz freigesetzt, sind Maßnahmen zur Expositionsminderung zu treffen und Wiederholungsuntersuchungen nach Stufe 2 erforderlich. Nach der Erstellung der SOPs gestalteten sich die Validierungsmessungen zur Überprüfung der Messstrategien und insbesondere ihre Auswertung sehr umfangreich. Im Vorfeld der Validierungsmessungen erfolgten reproduzierbare Vergleichsmessungen der in den SOPs genannten Messgeräte.

#### 2.1 Überprüfung der Vergleichbarkeit der Messgeräte

Die Ringversuche zur Vergleichbarkeit der Messgeräte erfolgten im Nano Test Center des Institutes für Gefahrstoff-Forschung (IGF) in Dortmund mit verschiedenen Materialien und in unterschiedlichen Konzentrations- und Partikelgrößenbereichen sowie mit unterschiedlichen Morphologien. In einem ersten Vergleich wurden insbesondere die tragbaren TSI CPC 3007 und in einem zweiten Vergleich die stationären Geräte wie SMPS und FMPS von unterschiedlichen Herstellern (siehe Bild 4) miteinander verglichen [10; 11].

Alle überprüften Kondensationspartikelzähler (CPC 3007) zeigten eine gute Vergleichbarkeit der Partikelanzahlkonzentration bis  $80\,000\text{ P/cm}^3$ . In höheren Konzentrationsbereichen kommt es zu größeren Abweichungen bei den Konzentrationsmessungen [10].

Die Abweichungen der Anzahlkonzentrationen mit verschiedenen SMPS-Systemen lag bei etwa  $\pm 20\%$ . Ergebnisse der Größenbestimmung für Aerosole mit Modaldurchmesser  $\leq 100\text{ nm}$  weichen nur um etwa  $\pm 5\%$  voneinander ab. Bei größeren Partikeln ist diese Abweichung nur geringfügig größer. Generell zeigten die SMPS der Firmen Grimm und TSI gute Übereinstimmungen, wenn die neue Software bei den Grimm-Geräten (Version 1.2.1) gewählt wurde [11].

Die positiven Ergebnisse der Vergleichsmessungen bildeten die Grundlage für den nächsten Schritt bei der Validierung der in nanoGEM entwickelten Haupt-SOPs, die Überprüfung der Herangehensweise an die Arbeitsplatzmessungen und deren Auswertungen, wie z. B. Informationserhebungen, Wahl der Messorte, Geräteeinstellungen und Bestimmung der Hintergrundkonzentrationen. Damit sollten die Messstrategien auf Praktikabilität und Anwendbarkeit überprüft werden.

#### 2.2 Vergleichende Messungen zur Validierung der SOPs

Innerhalb von zwei Messkampagnen mit jeweils drei Instituten wurde bei der Herstellung von nanoskaligem Silicium (Plasmareaktor), bei der Abfüllung des Nanomaterials und im Nachgang bei der Reinigung der Anlage gemessen. Die

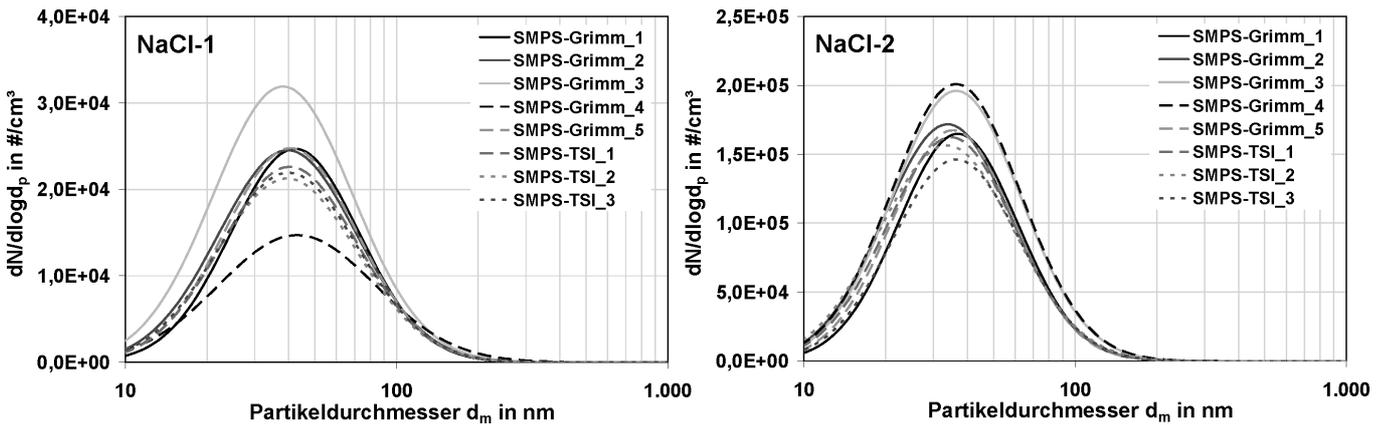


Bild 4. Ergebnisse der vergleichenden Messungen von SMPS mit unterschiedlichen Konzentrationen von NaCl.

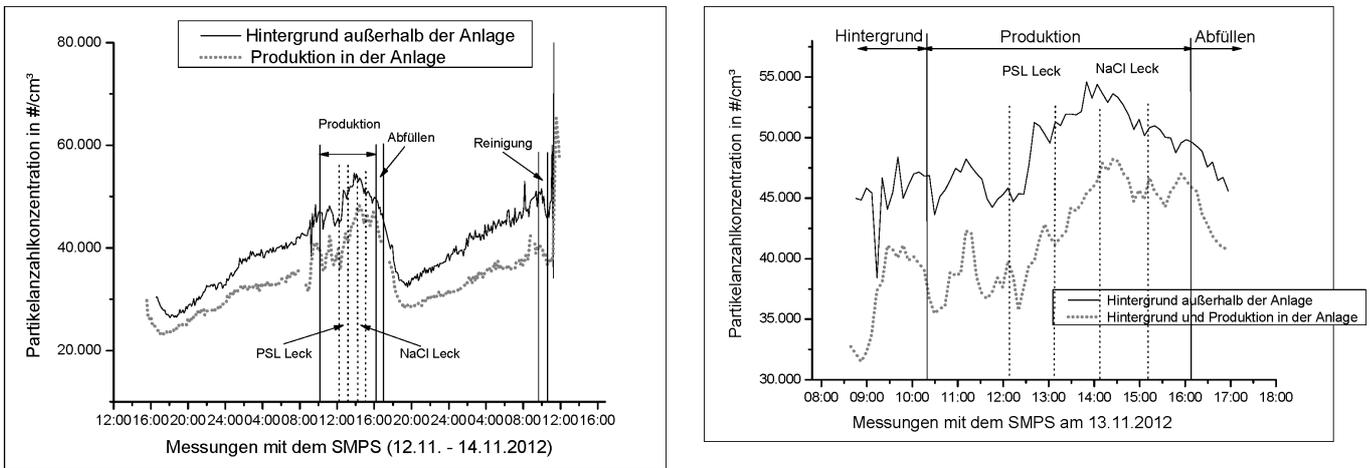


Bild 5. Partikelanzahlkonzentrationen gemessen mit SMPS-Geräten (links die gesamte Messung, rechts ein Ausschnitt – während der Produktion und des Abfüllprozesses).

Herstellung des Siliciums erfolgte in einer geschlossenen Anlage, die in einer Einhausung eines Technikums stand. Durch eine ständige Absaugung in der Einhausung wurde Unterdruck erzeugt. Da eine Partikelfreisetzung bei regulärem Betrieb nicht zu erwarten war, wurde zu Simulationszwecken mithilfe eines Aerosolgenerators eine erste Leckage mit Polystyrolpartikel (PSL) und eine zweite Leckage mit NaCl-Partikeln erzeugt [12]. Aus Zeitgründen wurden die Messungen nach den Stufen 2 und 3 des gestuften Ansatzes parallel durchgeführt. Damit wurden sowohl mit dem CPC 3007 und dem SMPS vor und nach den eigentlichen Produktionsprozessen die Hintergrundkonzentration ermittelt als auch mit den Partikelanzahlkonzentrationen während der Tätigkeiten mit den Nanomaterialien abgeglichen (Stufe 2). Die stationären Messgeräte, wie das SMPS, wurden in unmittelbarer Nähe der Arbeitsplätze aufgestellt, d. h. diese wurden neben dem Reaktor, im Bereich der Abfüllung und im direkten Bereich der Reinigungsarbeiten betrieben. Die Aufstellung der Messgeräte zur parallelen Erfassung der Hintergrundkonzentration, Grundlage der Stufe 3, erfolgte vor der Einhausung.

**2.3 Ergebnisse der Validierungsmessungen**

Im Folgenden werden einige BAuA-Messdaten dieser Messkampagne vorgestellt und ein Ausschnitt einzelner Messergebnisse diskutiert. Zu erkennen und auch zu erwarten waren relativ hohe Hintergrundkonzentrationen im Technikum, die innerhalb der Messkampagne zwischen ca.

23 000 und ca. 60 000 P/cm<sup>5</sup> schwankten (siehe Bilder 5 und 6).

Der zeitliche Verlauf der Partikelanzahlkonzentration der Hintergrundmessung vor der Einhausung spiegelt sich in der Partikelanzahlkonzentration während der Produktion, beim Abfüllen und auch bei der Reinigung wider. Es wurden keine Auffälligkeiten oder Erhöhungen der Partikelanzahlkonzentration im Kurvenverlauf erkannt, die ausschließlich auf die Produktionsprozesse zurückzuführen waren. Fehlmessungen können nach den SOPs ausgeschlossen werden (möglich durch einen Messgerätevergleich vor Ort vor den Messungen), daher wäre nach Auswertung des Kurvenverlaufs und der Berechnungen entsprechend der SOP ein erstes Ergebnis: Nach Stufe 3 sind keine signifikant erhöhten Produktpartikelemissionen während der Herstellung, des Abfüllens und der Reinigung zu erwarten. Auch die Partikelgrößenanalyse, in Bild 6 unterteilt nach Hintergrund und den einzelnen Arbeitsprozessen, zeigt, geprägt durch die hohe Hintergrundbelastung, keine Auffälligkeiten durch mögliche Produktpartikelemissionen.

Dagegen zeigten die elektronenmikroskopischen Analysen der nach Stufe 3 geforderten Sammelproben eindeutig freigesetzte „Produktpartikel“, hier allerdings die durch die Simulation freigesetzten Polystyrolagglomerate (siehe Bild 7). Damit kann eine Freisetzung von Nanomaterialien in der Anlage nicht ausgeschlossen werden, die allerdings nicht signifikant erhöht ist.

Aufgrund der Thermik und der gerichteten Abluftströmung in der Einhausung konnte dagegen die zweite Leckage (NaCl) mit einem CPC 3007 registriert werden, das auf der Bühne, also direkt über dem Plasmareaktor stand (siehe Bild 8). Ein zweites CPC, das direkt neben dem Reaktor bzw. dem SMPS betrieben wurde, zeigt den gleichen Verlauf der Partikelanzahlkonzentration wie das SMPS und somit keine Erhöhung der Partikelanzahlkonzentration während der provozierten Leckagen.

Erfolgt die Berechnung entsprechend der zweiten Stufe des Ansatzes und werden die Hintergrundmessungen vor und nach der Leckage berücksichtigt, wird die NaCl-Leckage als signifikant erhöht eingestuft, die Polystyrolpartikelfreisetzung aufgrund der zu niedrig erzeugten Konzentration dagegen nicht.

**2.4 Grenzen der SOPs bei der Expositionsabschätzung für Nanomaterialien und mögliche Änderungen**

Bei der Expositionsabschätzung für die Nanomaterialien erhielten alle Messinstitute vergleichbare Ergebnisse, was für die Praktikabilität der innerhalb von nanoGEM erstellten SOPs spricht. Hervorgehoben werden muss, dass bei den Validierungsmessungen der Prozessverlauf im Vordergrund stand und weniger die typische Schichtbewertung einer Arbeitsplatzmessung. Würde die zweite Leckage zum Schichtbezug – d. h. über 8 h – gemittelt, wäre mit einer Erhöhung der Partikelanzahlkonzentration nicht zu rechnen. Müssen, daraus abgeleitet, insbesondere Kurzzeitwerte bei der Expositionsabschätzung von Nanomaterialien berücksichtigt werden? Auch die Auswertung der in der zweiten Fragebogenaktion zu Aspekten des Arbeitsschutzes bei Tätigkeiten mit Nanomaterialien erhobenen Messdaten deutet darauf hin [15]. Bei der Auswertung war zu erkennen, dass Nanomaterialien kurzzeitig freigesetzt werden können, die angegebenen Spitzenkonzentrationen sich aber nicht in der mittleren Partikelanzahlkonzentration (eventuell Schichtmittelwerte) widerspiegeln. Wenn Kurzzeitexpositionen gegenüber Nanomaterialien aus toxikologischen Gründen erfasst werden müssen, sind entsprechend die SOPs der Stufen 2 und 3 in diesem Bezug zu ändern.

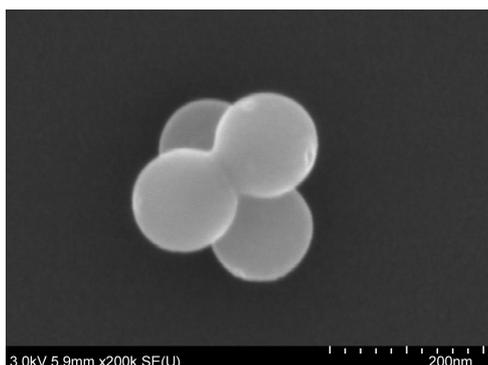


Bild 7. REM-Analyse eines NAS-Sammelpräparates (Polystyrolpartikel). NAS: Nanometer Aerosol Sampler

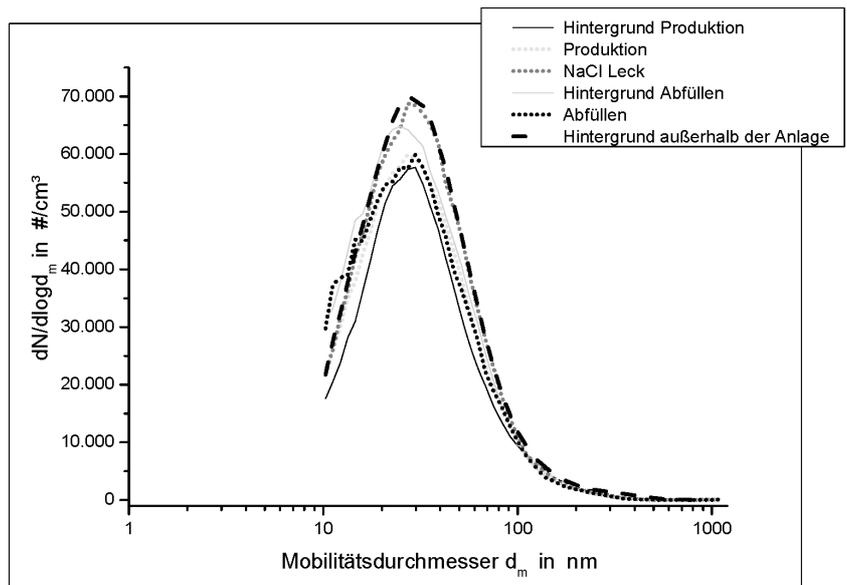


Bild 6. Mittlere Mobilitätsdurchmesser während der Produktion und des Abfüllens von Siliciumnanopartikeln.

Weiterhin zeigen die Ergebnisse der Validierungsmessungen innerhalb von nanoGEM, dass bei den Auswertungen nicht nur der Vergleich zum Hintergrund betrachtet werden darf, sondern auch der zeitliche Konzentrationsverlauf der Partikelanzahl, z. B. durch gleitende Mittelwertverfahren. Nach dem gestuften Ansatz wird die Exposition als signifikant über dem Hintergrund bezeichnet, wenn die Nettoexposition (Differenz der mittleren Hintergrundkonzentration zur mittleren Arbeitsplatzkonzentration) größer ist als die dreifache Standardabweichung der mittleren Hintergrundkonzentration. Eine Messung mit dem Aerosolspektrometer 1.109 der Fa. Grimm zeigt das Problem (Bild 9). Werden der Prozessverlauf und der Verlauf der Partikelanzahlkonzentration kritisch betrachtet, können die NaCl-Leckage erkannt und dementsprechend Schutzmaßnahmen veranlasst werden. Aufgrund der nach den SOPs gewählten Signifikanzgrenzen würden auch bei Kurzzeitbetrachtun-

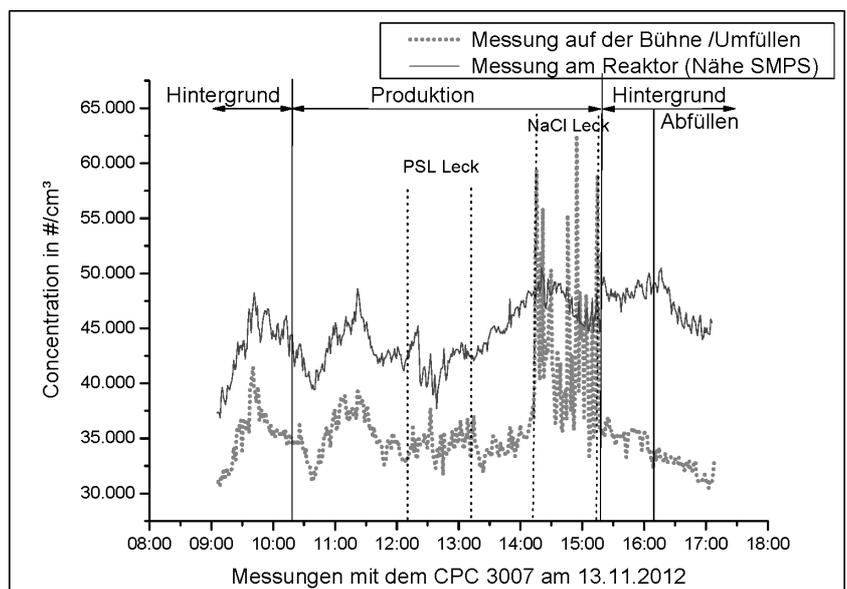


Bild 8. Messung der Partikelanzahlkonzentration mit dem CPC 3007 während der Produktion und des Abfüllens von Siliciumnanopartikeln an verschiedenen Standorten.

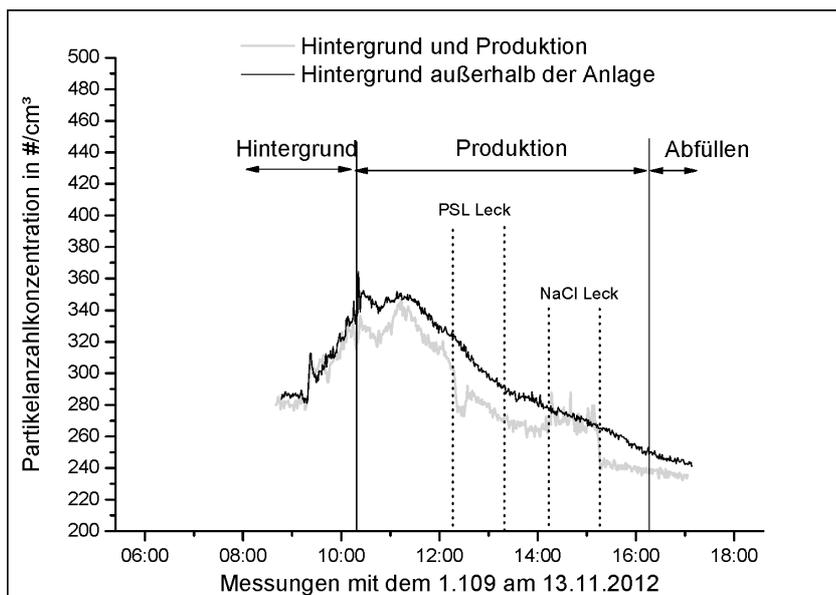


Bild 9. Messung der Partikelanzahlkonzentration mit dem Aerosolspektrometer 1.109 während der Produktion und des Abfüllens von Siliciumnanopartikeln.

gen keine Überschreitungen der NaCl-Leckage aufgezeichnet werden, obwohl eine eindeutige Erhöhung der Partikelanzahlkonzentration während der Leckage zu verzeichnen ist. Deshalb sollte der zeitliche Konzentrationsverlauf z. B. durch gleitende Mittelwertbildung in die Auswertung mit einbezogen werden, was durch weitere Arbeitsplatzmessungen zu bestätigen wäre. Eine kritische Betrachtung der Konzentrationsverläufe der Partikelanzahl bei der Auswertung von Expositionsmessungen sollte ohnehin stets im Vordergrund stehen, insbesondere dann, wenn hohe Hintergrundkonzentrationen mit großen Schwankungen verbunden sind, wie z. B. im Bereich von Extrudern.

Der gestufte Messansatz und auch die SOPs können angewandt werden, wenn keine gültigen Arbeitsplatzgrenzwerte für die zu bestimmenden Nanomaterialien vorhanden sind. Da diese momentan noch nicht existieren, können auch toxisch bedenkliche nanoskalige Stoffe damit bestimmt werden. An dieser Stelle muss eine Ergänzung in die SOPs eingebracht werden, denn gesundheitlich relevante Stoffe müssen mit speziellen Analysen, wie in Stufe 3 des gestuften Ansatzes gefordert (REM, TEM oder ICP-AES), beurteilt werden. Eine einfache Screening-Messung nach Stufe 2 reicht für gesundheitlich bedenkliche Nanomaterialien nicht aus. Hauptsächlich faserförmige Nanomaterialien wie Carbon Nanotubes (CNT)/Carbon Nanofibres (CNF) müssen dabei

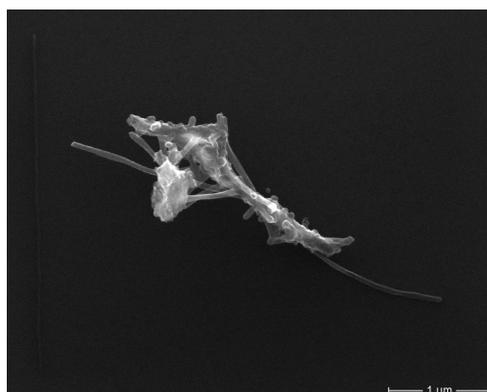
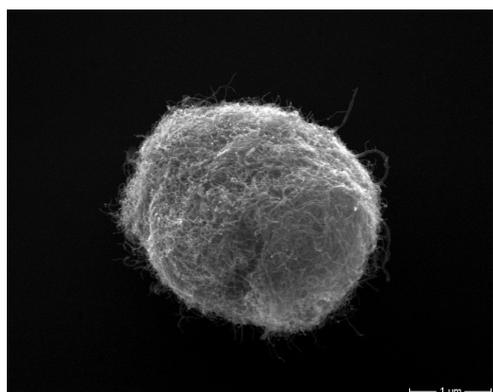


Bild 10. CNT-Agglomerat mit starker Verknäulung (links) und CNT-Cluster mit geraden, steifen Einzelfasern (rechts).

gesondert betrachtet werden (siehe Abschnitt 3).

Innerhalb des Projektes werden die möglichen Änderungen diskutiert und in eine zweite Version der nanoGEM-SOPs eingebracht.

### 3 Besonderheiten faserförmiger Nanomaterialien

Bei Verstaubungsversuchen mit käuflich erworbenen CNTs zeigten rasterelektronenmikroskopische Analysen, dass die dabei entstehenden Aerosole die verschiedensten Morphologien aufweisen. So konnten neben einzelnen Fasern/Tubes auch offene und geschlossene Cluster beobachtet werden. Daraus folgt, dass CNTs nicht als homogene Kategorie betrachtet werden sollten.

Die verschiedenen Fasermorphologien zeigen aufgrund ihrer Geometrien ein unterschiedliches Wirkpotenzial [14]. Wirkrelevant für die faserförmigen Nanomaterialien ist,

neben der Löslichkeit, das bekannte Faserprinzip. Damit sind insbesondere die Fasern kritisch, die der Faser-Definition der Weltgesundheitsorganisation (WHO) genügen, d. h. Fasern mit einem Durchmesser  $< 5 \mu\text{m}$ , einer Länge  $> 5 \mu\text{m}$  und einem Verhältnis von Länge zu Durchmesser von  $> 3 : 1$ . Vor allem einzelne Fasern sollten kritisch betrachtet werden und auch offene Cluster, bestehend aus losen einzelnen Fasern, die dieser Faserdefinition genügen.

Als ebenso kritisch müssen Faserbündel entsprechender Länge eingestuft werden. In der Literatur werden Faserbündel aus nanoskaligem Fasermaterial beschrieben, die sich aus einzelnen Fasern mit Längen  $< 5 \mu\text{m}$  zusammensetzen [15]. Durch Anhaftungen an den Längsseiten werden Gesamtlängen über  $5 \mu\text{m}$  erreicht.

Die Steifigkeit der Fasern/Tubes muss als weiteres und neues Kriterium bei der wirkrelevanten Charakterisierung von faserförmigen Nanomaterialien beachtet werden. Bekannt sind vor allem elektronenmikroskopische Bilder von stark verknäulten, meist biegsamen Fasergeometrien (Bild 10 links). Im Gegensatz dazu zeigt Bild 10 rechts eine ganz andere Fasermorphologie, nämlich sehr gerade und steife Fasern/Tubes. Pathomechanistische Überlegungen legen die Vermutung nahe, dass die Steifigkeit eine für die Gefährlichkeit des Materials relevante Eigenschaft ist.

Für weitere Untersuchungen ist es erforderlich, ein geeignetes Maß zur Beurteilung dieser Eigenschaft zu entwickeln.

Kritisch betrachtet werden müssen die zurzeit vorliegenden Messstrategien für die Anwendung bei faserförmigen Nanomaterialien. Die zur Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration eingesetzten Messgeräte für Nanomaterialien (z. B. SMPS, CPC) liefern keine Aussagen zur Morphologie der Fasern. In der Stufe 3 des gestuften An-

satzes werden Sammelproben mit späterer elektronenmikroskopischer Analyse vorgeschrieben, allerdings werden dabei noch nicht Unterschiede der Morphologien von Fasern/Tubes berücksichtigt. Andererseits existieren noch keine standardisierten und statistisch gesicherten Verfahren für die Auswertung von Präparaten von Sammelproben (Thermalpräzipitator, Elektrostatischer Präzipitator) ähnlich denen der VDI 3492 [16].

#### 4 Wie sollen Nanomaterialien gemessen werden?

Damit ist es für faserförmige Nanomaterialien dringend notwendig, ein Verfahren zu entwickeln, das die morphologischen Besonderheiten und damit die Unterschiede der Fasern/Tubes berücksichtigt. Geeignete Sammelsysteme und eine angepasste elektronenmikroskopische Auswertung unter Berücksichtigung statistisch gesicherter Nachweisgrenzen müssen getestet bzw. entwickelt werden.

Dagegen scheint sich die Anzahlkonzentration als Metrik für die Bestimmung für sphärische Nanopartikel zu etablieren und ist gegenüber einer gravimetrischen Messung auch wesentlich sensitiver. Der hohe technische Aufwand bei den Messungen wird durch einen pragmatischen Ansatz (gestuf-

ter Messansatz), in der ein Screening-Verfahren beschrieben wird, reduziert. Die in dem gestuften Messansatz hinterlegten SOPs, die aktuell noch angepasst werden, bilden eine Grundlage für eine solide Expositionsabschätzung. Expositionen gegenüber toxisch relevanten Nanopartikeln sollten generell mit Stufe 3, der Intensivmessung des gestuften Ansatzes, erfolgen.

Allerdings bleiben auch gravimetrische Expositionsmessungen für Nanomaterialien in Diskussion, da insbesondere für granuläre biobeständige Stäube ohne bekannte signifikante spezifische Toxizität (GBS) eine massenbezogene Grenzwertsetzung diskutiert wird. Vorschriften für die gravimetrische Bestimmung der A- bzw. E-Staub-Fraktion existieren, sind etabliert und harmonisiert.

Die für die Gefährdungsbeurteilung am Arbeitsplatz geltenden Regelwerke, wie die TRGS 402, werden auch für Nanomaterialien die volle Gültigkeit behalten [17].

#### Danksagung

Dieses Projekt wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) unter dem Förderkennzeichen 03X0105E gefördert.

#### Literatur

- [1] Möhlmann, C.: Ultrafeine (Aerosol)-Teilchen und deren Agglomerate und Aggregate (Kennzahl 0412/5). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 38. Lfg., IV/07. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV). Berlin: Erich Schmidt: 1989. – Losebl.-Ausg. [www.ifa-arbeitsmappedigital.de/0412.5](http://www.ifa-arbeitsmappedigital.de/0412.5)
- [2] Steinle, P.: Ultrafeine (Aerosol)-Teilchen und deren Agglomerate und Aggregate – revidierte internationale Messkonvention. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 57 (2007) Nr. 6, S. 243-245.
- [3] Schober, W.; Winterhalter, R.; Kohlhuber, M.; Fromme, H.: Nanomaterialien am Arbeitsplatz – Exposition, gesundheitliche Risiken und Präventionsmaßnahmen. Schriftenreihe Arbeitsschutz und Produktsicherheit, Bd. 5. Hrsg.: Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL). Erlangen 2012.
- [4] Kuhlbusch, T. A. J.; Asbach, C.; Fissan, H.; Göhler, D.; Stintz, M.: Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces. Part. Fibre Toxicol. 8 (2011) Nr. 22. doi:10.1186/1743-8977-8-22
- [5] Plitzko, S.: Workplace exposure to engineered nanoparticles. Inhal. Toxicol. 21 (2009) Suppl. 1, S. 25-29.
- [6] Pelzer, J.; Bischof, O.; van den Brink, W.; Fierz, M.; Gnewuch, H.; Isherwood, M.; Kasper, M.; Knecht, A.; Krinke, T.; Zerrath, A.: Geräte zur Messung der Anzahlkonzentration von Nanopartikeln – aktueller Überblick über die Messtechnik. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 70 (2010) Nr. 11/12, S. 469-477. [www.nanogem.de](http://www.nanogem.de)
- [7] Tiered approach to an exposure measurement and assessment of nanoscale aerosols released from engineered nanomaterials in workplace operations. Hrsg.: VCI-Arbeitskreis. [www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/Nanotechnologie/Messung.html](http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/Nanotechnologie/Messung.html)
- [8] Asbach, C.; Kuhlbusch, T. A. J.; Kaminski, H.; Stahlmecke, B.; Plitzko, S.: Standard operation procedures for assessing exposure to nanomaterials, following a tiered approach. [www.nanogem.de/cms/nanogem/front\\_content.php?idcat=159&lang=10](http://www.nanogem.de/cms/nanogem/front_content.php?idcat=159&lang=10)
- [9] Asbach, C.; Kaminski, H.; von Barany, D.; Kuhlbusch, T. A. J.; Monz, C.; Dziurawitz, N.; Pelzer, J.; Vossen, K.; Berlin, K.; Dietrich, S.; Götz, U.; Kiesling, H.-J.; Schierl, R.; Dahmann, D.: Comparability of portable nanoparticle exposure monitors. Ann. Occup. Hyg. 56 (2012) Nr. 5, S. 606-621.
- [10] Kaminski, H.; Kuhlbusch, T. A. J.; Rath, S.; Götz, U.; Sprenger, M.; Wels, D.; Polloczek, J.; Bachmann, V.; Dziurawitz, N.; Kiesling, H.-J.; Schwiigelshohn, A.; Monz, C.; Dahmann, D.; Asbach, C.: Comparability of mobility particle sizers and diffusion chargers. J. Aerosol Sci. 57 (2013) Nr. 3, S. 156-178.
- [11] Wang, J.; Asbach, C.; Fissan, H.; Hülser, F.; Kaminski, H.; Kuhlbusch, T. A. J.; Pui, D. Y. H.: Emission measurement and safety assessment for the production process of silicon nanoparticles in a pilot scale facility. J. Nanopart. Res. 14 (2012), S. 759.
- [12] Plitzko, S.; Thim, C.; Bachmann, V.: Zweite Fragebogenaktion zu Aspekten des Arbeitsschutzes bei der Herstellung und bei Tätigkeiten mit Nanomaterialien in Deutschland. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft. 70 (2013) Nr. 1/2, S. 7-13.
- [13] Donaldson, K.; Aitken, R.; Tran, L.; Stone, V.; Duffin, R.; Forrest, G.; Alexander, A.: Carbon nanotubes: A review of their properties in relation to pulmonary toxicology and workplace safety. Toxicol. Sci. 92 (2006) Nr. 1, S. 5-22.
- [14] Gu, Z.; Peng, H.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E.; Margrave, J. L.: Cutting single-wall carbon nanotubes through fluorination. Nano Lett. 2 (2002) Nr. 9, S. 1009-1013.
- [15] VDI 3492: Messen von Innenraumluftverunreinigungen – Messen von Immissionen – Messen anorganischer faserförmiger Partikel – Rasterelektronenmikroskopisches Verfahren. Berlin: Beuth 2013.
- [16] Dahmann, D.: Der gestufte Ansatz – Messstrategien für die Gefährdungsbeurteilung. DGV Forum (2013) Nr. 5, S. 24-26.