

Ein mehrstufiger Ansatz zur Expositionsermittlung und -bewertung nanoskaliger Aerosole, die aus synthetischen¹ Nanomaterialien in die Luft am Arbeitsplatz freigesetzt werden

vorgelegt von:²

Arbeitsgruppe Mechanische Verfahrenstechnik, Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Technische Universität Dresden (TUD)

Bereich Luftreinhaltung & Nachhaltige Nanotechnologie, Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA)

Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI)

Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA)

Institut für Arbeitsschutz der DGUV (IFA)

Verband der Chemischen Industrie e.V. (VCI)



¹ Der Begriff "synthetisches Nanomaterial" wird im vorliegenden Dokument synonym mit "hergestelltem Nanomaterial" im Sinne der Empfehlung der Europäischen Kommission zur Definition von Nanomaterialien [EC] verwendet.

² in alphabetischer Reihenfolge

Inhalt

Inhaltsverzeichnis

1	ZUSAMMENFASSUNG	4
2	TREIBER UND SPEZIFISCHE HERAUSFORDERUNGEN.....	7
3	ANWENDUNGSBEREICH DES DOKUMENTS	8
	3.1 Definition des Begriffs "nanoskalige Aerosole, die aus ENM freigesetzt werden" im Sinne dieses Dokuments	9
	3.2 Identifikation von ENM - Beispiele.....	10
	3.3 Identifizierung von Szenarien einer möglichen ENM-Freisetzung - Beispiele 11	
	3.4 Merkmale von potentiell vergleichbaren Arbeitsplätzen, Tätigkeiten und Aufgaben	12
4	WESENTLICHE ELEMENTE FÜR DIE ANWENDBARKEIT DES MEHRSTUFIGEN ANSATZES IN DER PRAXIS.....	13
	4.1 Stufe 1: Informationsermittlung.....	13
	4.2 Stufe 2: Orientierende Expositionsermittlung und -bewertung	13
	4.3 Stufe 3: Eingehende Expositionsermittlung und -bewertung.....	14
	4.4 Weitere Erwägungen	15
	4.5 Kriterien für die Beurteilung.....	16
	4.5.1 Beobachtungswert.....	16
	4.5.2 Signifikante Erhöhung gegenüber der Aerosolhintergrundkonzentration (Beurteilung des Aerosolhintergrunds siehe Kapitel 4.2)	18
	4.5.3 Zusammensetzung und chemische Identität des Arbeitsplatzaaerosols	18
	4.6 Metrik	18
	4.7 Entscheidungslogik und Darstellung der Fälle A-G.....	19
5	GEEIGNETE MESSGERÄTE ZUR EXPOSITIONSERMITTLUNG AUF STUFE 2 UND 3.....	21
	5.1 Messgeräte [Kuhlbusch 3].....	22
	5.1.1 Geeignete Messgeräte für Stufe 2	22
	5.1.2 Geeignete Messgeräte für Stufe 3	22
	5.2 Erfassung nanoskaliger Aerosole und deren Unterscheidung vom Hintergrundaerosol und anderen räumlichen und zeitlichen Störgrößen für Arbeitsplatzaaerosole	23
	5.2.1 Aktivitätsbasierte Analyse und Messungen für Expositionsbeurteilung auf Stufe 2 und 3	23
	5.2.2 Nahfeldmessungen: Vergleichende Messungen vor und nach	

	Arbeitsabläufen	24
5.2.3	Fernfeldmessungen: Gleichzeitige Messungen in der Nähe der Emissionsquelle und an einer definierten Referenz-Messposition .	24
5.3	Validierungsverfahren und Erfahrungen aus der Validierung	25
6	GRENZEN DES VORLIEGENDEN MEHRSTUFIGEN ANSATZES	27
6.1	Messbereiche und technische Grenzen der Messgeräte	27
6.2	Grenzen der Entscheidungskriterien zur Expositionsbewertung.....	29
6.2.1	Unzureichende Empfindlichkeit und nicht angepasste Messbereiche	29
6.2.2	Repräsentative Probenahme	30
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	31
8	DANKSAGUNGEN	32
	ANHANG 1: VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN	34
	ANHANG 2: IM PRÜFPROGRAMM DER OECD AUFGEFÜHRTE STOFFE.....	36
	ANHANG 3: LITERATUR	37

Vorbemerkung

Der vorliegende Text ist eine Übersetzung. Im Zweifel ist das englische Original heranzuziehen.

1 Zusammenfassung

Synthetische Nanomaterialien (im folgenden Engineered Nanomaterials - ENM - genannt) sind in vielen Fällen faszinierende neue Materialien mit deutlich verbesserten oder auch völlig neuen Eigenschaften [BIAC]. Allerdings werden viele ENM schon seit Jahrzehnten vermarktet, wie z.B. Industrieruß, synthetische amorphe Kieselsäuren, Pigmente usw. Über diese ENM wird im Rahmen der Nanotechnologie-Diskussion ebenfalls gesprochen. Sie werden an Arbeitsplätzen sowohl in der Forschung als auch in der Produktion verwendet. Die chemische Industrie in Deutschland hat sich zur Einhaltung der Responsible Care Global Charter verpflichtet und setzt sich dementsprechend für eine sichere, verantwortungsvolle und nachhaltige Entwicklung dieser vielversprechenden Technologie ein. Dazu gehören auch geeignete organisatorische Maßnahmen sowie die Umsetzung hoher Arbeitsschutzstandards. Dies hat unter anderem dazu geführt, dass ein Leitfaden von BAuA/VCI zum *Verantwortungsvollen Umgang mit Nanomaterialien am Arbeitsplatz* im Jahr 2007 erarbeitet worden ist [BAuA, VCI], [Heinemann]. Die Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV) hat sich ebenfalls verpflichtet, den verantwortungsvollen Umgang mit Nanomaterialien zu unterstützen [IFA 1].

Arbeitsschutzexperten³ sind an der Expositionsermittlung der einatembaren und alveolengängigen Staubfraktion einschließlich der nanoskaligen Fraktion und daraus abgeleiteten Arbeitsschutzmaßnahmen interessiert [Dust Fraction], [DIN EN 1]. Der mehrstufige Ansatz in dem vorliegenden Dokument konzentriert sich auf einen Größenbereich von 1 nm bis 100 nm und dienen dazu, die Beurteilung der gesundheitlichen Risiken durch feste partikuläre Stoffe zu unterstützen, die am Arbeitsplatz im bestimmungsgemäßen Betrieb als nanoskalige Aerosole aus ENM freigesetzt werden. Dabei werden Aerosole betrachtet, die Nano-objekte und deren nanoskalige Aggregate und Agglomerate enthalten. Denn eine effiziente, zuverlässige und zugleich auch pragmatische Beurteilung der Exposition ist ein entscheidendes Element für einen wirksamen Arbeitsschutz bei Umgang mit Gefahrstoffen am Arbeitsplatz.

³ Arbeitsschutzexperten im Sinne des Arbeitssicherheitsgesetzes sind Fachkräfte für Arbeitssicherheit und Betriebsärzte.

Deshalb haben das Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA), die Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), die Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI), das Institut für Arbeitsschutz der DGUV (IFA), die Technische Universität Dresden (TUD) und der Verband der Chemischen Industrie (VCI) eine Arbeitsgruppe etabliert, die sich mit den Herausforderungen der Expositionsermittlung und -bewertung⁴ gegenüber nanoskaligen Aerosolen, die aus ENM am Arbeitsplatz freigesetzt werden, befasst⁵. Ziel der Arbeit war die Ausarbeitung eines harmonisierten Vorschlags zur Expositionsermittlung und -bewertung. Das Ergebnis sollte pragmatisch und allgemein anwendbar sein und nicht in erster Linie dazu dienen, eine Grundlage für weitere wissenschaftliche oder forschungsorientierte Untersuchungen zu liefern. Ergebnis der Diskussion ist ein mehrstufiger Ansatz, der von kleinen und mittleren Unternehmen ebenso wie von weltweit tätigen Großunternehmen der Chemischen Industrie verwendet werden kann.

Die wichtigsten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- ENM können unter Verwendung bestehender Technologien und etablierter Arbeitsschutzpraxis sicher hergestellt und verarbeitet werden. Vorhandene stoffspezifische, gesetzlich verbindliche, gesundheitsbasierte Arbeitsplatzgrenzwerte sind dabei einzuhalten. Sie sind nicht Gegenstand des vorliegenden Ansatzes und werden durch diesen nicht ersetzt.
- Die Ermittlung der Exposition gegenüber nanoskaligen Aerosolen, die aus ENM am Arbeitsplatz freigesetzt werden, ist grundsätzlich möglich. Zur Expositionsbeurteilung stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Allerdings sind diese Methoden noch nicht standardisiert und im Vergleich zu etablierten Gefahrstoffmessungen, wie z.B. der gravimetrischen Staubmessung nach DIN EN 481, schwieriger anzuwenden.
- Die Ermittlung der Exposition gegenüber nanoskaligen Aerosolen, die aus ENM freigesetzt werden, sind technisch anspruchsvolle Messgeräte erforderlich, und die Messergebnisse, z.B. die Partikelanzahlkonzentration liefern keine Information zur chemischen Identität. Die Kalibrierung der Geräte ist anspruchsvoll, und die Validierung, die typischerweise in Ringversuchen gegenüber SMPS-Ergebnissen

⁴ Expositionsermittlung und -bewertung sind ein integraler Bestandteil der Gefährdungsbeurteilung am Arbeitsplatz.

⁵ Der hier vorgestellte Ansatz betrifft ortsfeste Arbeitsplätze, z.B. in einer Produktionsanlage. Nicht ortsfeste Arbeitsplätze, wie sie z.B. für die Baubranche typisch sind, sind in geringerem Maße erfasst.

nissen erfolgt, schwierig, da bisher keine allgemein anerkannte Referenzmethode festgelegt worden ist.

- Derzeit scheint für den Praktiker ein mehrstufiger Ansatz zur Beurteilung der Exposition die am besten geeignete Strategie zu sein.

Der vorgestellte Ansatz verwendet dazu drei Stufen.

Im ersten Schritt (Stufe 1) werden alle möglicherweise relevanten Informationen zusammengetragen, wie es dem etablierten Vorgehen im Arbeitsschutz entspricht. Auf der nächsten Stufe (Stufe 2) erfolgt eine orientierende Expositionsermittlung mit einer begrenzten Anzahl von leicht zu verwendenden Messgeräten, während auf der höchsten Stufe (Stufe 3) die beste, verfügbare Messtechnik eingesetzt wird, um bei Bedarf die Exposition am Arbeitsplatz gegenüber nanoskaligen Aerosolen, die aus ENM freigesetzt werden, möglichst genau zu ermitteln und eindeutig zu bewerten.

- Bestehende rechtlich verbindliche Arbeitsplatzgrenzwerte z.B. für synthetische amorphe Kieselsäure [TRGS 900: EG Nr. 231-545-4], Industrieruß [ACGIH] usw. müssen eingehalten werden. Wo solche stoffspezifischen, gesetzlich verbindlichen und gesundheitsbasierten Arbeitsplatzgrenzwerte für ENM fehlen, zieht der mehrstufige Ansatz die folgenden drei Kriterien für die Beurteilung der Daten heran:
 - 1) Überschreitung eines Schwellenwertes für nanoskalige Aerosole, die aus ENM freigesetzt werden, so dass weitere Überprüfungen geboten scheinen. (im folgenden "Beobachtungswert").
 - 2) Signifikante Erhöhung gegenüber der allgegenwärtigen Partikelhintergrundkonzentration in der Luft am Arbeitsplatz.
 - 3) Nachweis der chemischen Identität der Nano-objekte und ihrer nanoskaligen Aggregate und Agglomerate im Aerosol.
- Die Anwendung dieser Beurteilungskriterien führt zu insgesamt sieben verschiedenen Fällen (Fall A-G), die eine Hilfestellung für den Praktiker darstellen können.
- Dieser stufenweise Ansatz muss erneut überprüft werden, wenn neue wissenschaftliche Erkenntnisse (oder auch gesetzlich verbindliche, gesundheitsbasierte Arbeitsplatzgrenzwerte) verfügbar sind. Die hier vorgestellte Strategie zur Expositionsermittlung und -bewertung nanoskaliger Aerosole, die aus ENM am Arbeitsplatz freigesetzt werden, kann als Ausgangspunkt für die weitere Standardisierung dienen.

2 Treiber und spezifische Herausforderungen

Die Verwendung von ENM am Arbeitsplatz nimmt sowohl in der Forschung als auch in der Produktion immer mehr zu, da eine breite Palette verschiedenster ENM für die Entwicklung und Herstellung neuer Strukturen, Materialien und Vorrichtungen zur Verfügung steht.

Bisher wurden nur wenige stoffspezifische, gesundheitsbasierte Grenzwerte für ENM am Arbeitsplatz vorgeschlagen [NIOSH 1], [Pauluhn 1 und 2], [Schulte]. Auch wenn es OECD-Prüfprotokolle für ENM gibt [OECD 1], sind noch nicht alle möglichen Gefahren und Risiken, die von ENM ausgehen könnten, untersucht. Eine Beurteilung und Kontrolle der Exposition wird damit umso wichtiger. Es besteht deshalb ein dringender Bedarf für eine zuverlässige Expositionsermittlung und -bewertung von Aerosolen, die aus ENM am Arbeitsplatz freigesetzt werden.

Solange die Toxikologie von ENM noch weiterentwickelt werden muss und noch keine stoffspezifischen, verbindlichen, gesundheitsbasierten Arbeitsplatzgrenzwerte entwickelt und validiert wurden, müssen die Beschäftigten durch eine Kontrolle der Exposition am Arbeitsplatz in geeigneter Weise geschützt werden.

Verschiedene Organisationen und Initiativen⁶ sind bereits tätig geworden, um das Problem der Messung von Emissionen in der Luft am Arbeitsplatz und möglicher Exposition durch eine Überwachung möglicherweise betroffener Arbeitsplätze anzugehen und zu einer Harmonisierung der erforderlichen Protokolle zu kommen.

Diese Initiativen konzentrierten sich jedoch entweder auf ein bestimmtes Projekt [NanoCare] oder waren eher forschungsorientiert [TNO], während ein pragmatischer Ansatz, der einfach anzuwenden und daher für den Praktiker allgemein brauchbar ist, bislang fehlte. Ein solcher, mehrstufig konzipierter Ansatz ist das Ziel der vorliegenden gemeinsamen Initiative.

International tätige Institutionen sowie Unternehmen, die an der Entwicklung innovativer Materialien für Produkte mit neuen und überlegenen Eigenschaften arbeiten, entwickeln, produzieren und verwenden weltweit Materialien, die ENM enthalten. Der

⁶ z.B. das deutsche BMBF-Projekt NanoCare [NANOCARE], das EU-Projekt NANOSH [NANOSH], OECD [OECD 2], NIOSH [Methner] sowie TNO, PEROSH und IFA [TNO]
Ergänzung 01/2012: die deutschen BMBF NanoCare-Cluster Projekte, die EU-Projekte Nanex und MARINA

vorliegende Ansatz basiert auf einer Initiative des Instituts für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA), der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI), des Instituts für Arbeitsschutz der DGUV (IFA), der Technischen Universität Dresden (TUD) und des Deutschen Verbands der Chemischen Industrie (VCI). Mit dieser Initiative soll ein wirksamer, pragmatischer Arbeitsschutz erreicht werden, der auch eine Expositionsbewertungsstrategie sowie Methoden für eine effektive und effiziente Entscheidungsfindung zum Umgang mit Risiken bei Produktion und Handhabung von ENM am Arbeitsplatz umfasst. Der hier vorgestellte Ansatz, der für die routinemäßige Ermittlung und Bewertung der Exposition in der Arbeitspraxis verwendet werden könnte, kann auch für kleine und mittlere Unternehmen (KMU) sowie für nachgeschaltete Anwender der nicht-chemischen Industrie und für andere Fachkräfte für Arbeitssicherheit nützlich sein, die möglicherweise weniger Erfahrung mit der Beurteilung der Exposition gegenüber nanoskaligen Aerosolen haben, die aus ENM am Arbeitsplatz freigesetzt werden.

Dieser mehrstufige Ansatz zur Beurteilung der Exposition gegenüber nanoskaligen Aerosolen aus ENM am Arbeitsplatz wird als effektivste Lösung angesehen. Sein Hauptvorteil ist die besonders effiziente Nutzung der begrenzten, qualifizierten Ressourcen, so dass ein hohes Maß an Schutz für die Arbeitnehmer gewährleistet werden kann.

3 Anwendungsbereich des Dokuments

Arbeitsschutzexperten sind an der Expositionsermittlung und -bewertung der einatembaren und alveolengängigen Staubfraktion einschließlich der nanoskaligen Fraktion interessiert [Dust Fraction], [DIN EN 1]. Der mehrstufige Ansatz und damit das vorliegende Dokument konzentriert sich auf einen Größenbereich von 1 nm bis 100 nm und dient dazu, die Beurteilung der gesundheitlichen Risiken durch feste partikuläre Stoffe, die am Arbeitsplatz im bestimmungsgemäßen Betrieb als nanoskalige Aerosole, die aus ENM freigesetzt werden, zu unterstützen. Gegenstand dieses Ansatzes, der eine Ergänzung zu den etablierten Methoden zur Messung der Exposition gegenüber der einatembaren und alveolengängigen Staubfraktion oberhalb dieser Größenordnung darstellt, sind daher nanoskalige Aerosole, die Nano-Objekte und deren nanoskaligen Aggregate und Agglomerate enthalten.

Dieser Ansatz ...

- ... gilt nicht für Fälle einer Freisetzung von nanoskaligen Aerosolen im nicht bestimmungsgemäßen Betrieb, z.B. im Rahmen von Leckagen und anderen Zwischenfällen. In diesen Fällen sind geeignete Maßnahmen entsprechend der spezifischen Standardvorgehensweisen am Standort zu ergreifen.
- ... gilt aber ansonsten für die kommerzielle Produktion sowie für Forschungs- und Entwicklungslabors und Pilotanlagen.

Der Ansatz und die beschriebenen Methoden sind nicht als Ersatz für bestehende Expositionsermittlungs- und -bewertungsstrategien für die einatembaren oder alveolengängigen Fraktionen von nicht-Nanopartikeln gedacht, die nach rechtlichen Vorgaben oder spezifischen internen Vorschriften von Unternehmen oder sonstigen Institutionen gemessen werden [Dust Fraction].

3.1 Definition des Begriffs "nanoskalige Aerosole, die aus ENM freigesetzt werden" im Sinne dieses Dokuments

ENM, die im Mittelpunkt dieses Dokuments stehen, sind in der Luft am Arbeitsplatz verteilte Partikel. Solche ENM können Nano-objekte und deren nanoskalige Aggregate und Agglomerate enthalten. Für die Zwecke dieses Dokuments und zugunsten der Lesbarkeit wird im Folgenden hierfür der Ausdruck *„nanoskalige Aerosole, die aus ENM freigesetzt werden“ verwendet.*

Eine wissenschaftliche Definition findet sich in ISO/TC229 ...

- ... Nano-objekte sind diskrete Partikel mit einer, zwei oder drei äußeren Dimensionen zwischen etwa 1 nm und 100 nm gemäß ISO TS 27687:2008 [ISO 1].
- ... nanostrukturierte Materialien umfassen unter anderem Aggregate und Agglomerate von Nano-objekten gemäß ISO 80004-4 DTS [ISO 2].

Nano-objekte und nanostrukturierte Materialien stellen Unterkategorien des Oberbegriffs "Nanomaterialien" gemäß ISO TS 27687:2008 dar.

Außer den oben genannten ISO-Definitionen haben eine Reihe von Organisationen u. a. VCI [VCI 1], ACC [ACC], EU, JRC [JRC], SCENIHR [SCENIHR], etc. in unterschiedlichen Zusammenhängen ebenfalls Definitionen für Nanomaterialien vor allem für regulatorische Zwecke vorgeschlagen. Im Gegensatz zu ISO verwenden diese vorgeschlagenen Definitionen quantitative Kriterien, die für die Durchführung einer

Expositionsbewertung aus Sicht des Arbeitsschutzes unerlässlich sind. Der internationale Chemieverband ICCA (International Council of Chemical Associations) hat zum Beispiel im Dezember 2010 einen Vorschlag für eine *Definition von Nanomaterialien* veröffentlicht, die auch für gesetzgeberische Zwecke vorgeschlagen wurde [ICCA].

Für eine Beurteilung von Expositionsdaten, die zu Arbeitsschutzzwecken erhoben wurden, ist eine definierte Obergrenze für den nanoskaligen Bereich erforderlich. Daher ist für die Zwecke dieses Dokuments und des darin skizzierten mehrstufigen Ansatzes sowie nach Maßgabe von ISO [ISO 1]⁷ "nanoskalig" definiert als der Bereich zwischen 1 nm und 100 nm. In der Praxis ist dabei zu beachten, dass die Messbereiche der meisten verfügbaren Geräte nicht speziell auf die nanoskalige Fraktion von Aerosolen ausgerichtet sind. Allerdings ist es im Arbeitsschutz anerkannte Praxis, auch die einatembaren⁸ und alveolengängigen^{9, 10} Partikel über 100 nm in die Messung einzubeziehen [Mattenklott]. Dadurch werden auch alle Aggregate und Agglomerate von Nano-Objekten erfasst.

Sobald eine rechtlich verbindliche Definition von synthetischen Nanomaterialien vorliegt, ist die hier vorgestellte Strategie ggf. zu überarbeiten.

3.2 Identifikation von ENM - Beispiele

Stoffe, bei denen es sich aus dem Blickwinkel des stofflichen Arbeitsschutzes und auf der Grundlage der im Folgenden beschriebenen Indikatoren (die sich im Laufe der Zeit ändern können) um Nanomaterialien handelt, ...

- ... werden synthetisch hergestellt und haben in mindestens einer Dimension eine Größe von 100 nm oder darunter (natürlich vorkommende Nanomaterialien oder durch andere Prozesse zwangsläufig entstehende nanoskalige Materialien, wie z.B. Verbrennungsprodukte, sind nicht erfasst), oder

⁷ in Überarbeitung: ISO/NP TS 80004-2:2011 Nanotechnologies - Vocabulary - Part 2: Nano-objects: Nanoparticle, Nanofibre and Nanoplate

⁸ einatembare (= thoraxgängige) Staubfraktion: durchschnittlicher aerodynamischer Durchmesser etwa 10 µm gemäß dem US-Arbeitsministerium [US-Labor]
<http://www.osha.gov/SLTC/silicacrystalline/dust/chapter1.html>

⁹ alveolengängige Staubfraktion: mittlerer aerodynamischer Durchmesser a.) < 5 µm nach der Johannesburger Konvention, b.) mittlerer aerodynamischer Durchmesser < 4 µm gemäß DIN EN 481 [DIN EN 1]

¹⁰ Die Partikelgrößenverteilungen von luftgetragenem Staub sind in ISO 7708, 1995, beschrieben.

- ... sind im Testprogramm für ENM der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD) (vgl. Anhang 2) enthalten.
- ... werden gemäß des Sicherheitsdatenblatts [VCI 2] oder alternativer Informationsquellen wie z.B. Technischen Merkblättern usw. als ENM hergestellt oder geliefert, oder
- ... sind Feststoffe, aus denen beim Umgang Staub in Form von nanoskaliger Partikel in der Luft entstehen kann, oder
- ... haben einen Anteil von mehr als 10 Gew.-% unter 100 nm entsprechend ihrer Partikelgrößenverteilung [ICCA] nach ICCA (vgl. Kap. 2) oder
- ... enthalten mehr als 50 Gew.-% Aggregate oder Agglomerate größer als 100 nm, die aus Nano-objekten [ICCA] nach ICCA bestehen (vgl. Kap. 2).

Darüber hinaus kann es noch weitere Kriterien geben, die unter den Gesichtspunkten des Arbeitsschutzes für die Einordnung von Stoffen als ENM sprechen, wie zum Beispiel eine volumenspezifische Oberfläche von größer als $1 \times 6/100 \text{ nm}$ [SCENIHR] (vgl. Kapitel 2).

3.3 Identifizierung von Szenarien einer möglichen ENM-Freisetzung - Beispiele

Beispiele für Szenarien, die zur Freisetzung von nanoskaligen Aerosolen aus ENM am Arbeitsplatz führen können, sind:

- Herstellung, Handhabung und Verwendung von festen (z.B. Pulver), staubenden [ISO 4] oder luftgetragenen ENM,
- abtragende maschinelle Bearbeitung von Materialien, die ENM enthalten (z.B. spanabhebende Bearbeitung, Schleifen [Göhler], [Koponen] usw.),
- Prozesse, die nicht vollständig geschlossen sind,
- Schnittstellen zwischen geschlossenen und offenen Verfahrensschritten (z.B. Be- und Entladen, Probenentnahme),
- Abfallentsorgung,
- Aufwirbelung von Partikeln von Oberflächen, z.B. von einem Außengehäuse von HEPA-Staubsaugern, die mit Partikeln oder Fasern (Nano- und Mikrobereich) verunreinigt sind, oder
- Reinigung, Wartung und Instandsetzung von Maschinen und Apparaten.

Ein System, das vollständig geschlossen ist [Directive 1], ist so ausgelegt, dass wäh-

rend des bestimmungsgemäßen Betriebs keine nanoskaligen Aerosole aus ENM entweichen können. Ein Einatmen und Hautkontakt ist im bestimmungsgemäßen Betrieb nicht möglich. Wartungsarbeiten müssen getrennt beurteilt werden. Die Vermeidung der Exposition bei solchen Anlagen kann entweder durch eine vollständige Einhausung der aus ENM freigesetzten nanoskaligen Aerosole oder durch ein Gehäuse mit Öffnungen mit einer integrierten, effizienten Absaugung erreicht werden.

Ein geschlossener Laborabzug nach DIN EN 14175 [DIN EN 2] kann ebenfalls als komplett geschlossenes System betrachtet werden, wenn dies eigene Messungen und Erfahrungen bestätigen.

3.4 Merkmale von potentiell vergleichbaren Arbeitsplätzen, Tätigkeiten und Aufgaben

Wenn Arbeitsplätze, Tätigkeiten und/oder Aufgaben vergleichbar sind, können bestehende Expositionsdaten in Analogie ebenfalls bei der Entscheidung berücksichtigt werden.

Arbeitsplätze, Tätigkeiten und/oder Aufgaben in einem bestimmten Arbeitsbereich können als vergleichbar angesehen werden, wenn alle, im Folgenden beschriebenen Bedingungen gleichzeitig erfüllt sind:

- ... es werden identische oder vergleichbare (z.B. hinsichtlich der Staubigkeit) Materialien in vergleichbaren Mengen verarbeitet,
- ... es wird dasselbe oder ein vergleichbares Verfahren sowie Maschinen und Apparate verwendet,
- ... es werden vergleichbare technische Schutzmaßnahmen angewandt,
- ... es herrschen vergleichbare Luftströmungsbedingungen am Arbeitsplatz (technische Lüftung, Luftaustausch),
- ... es werden ähnliche Verfahren für die sichere Handhabung angewandt, und
- ... die Belegschaft ist entsprechend geschult und unterwiesen.

Auch in diesen Fällen empfiehlt es sich jedoch, mit Vorsicht und Sorgfalt vorzugehen, so dass Änderungen, die im Laufe der Zeit auftreten können, berücksichtigt werden.

4 Wesentliche Elemente für die Anwendbarkeit des mehrstufigen Ansatzes in der Praxis

Der vorliegende Ansatz zu einer Beurteilung der Exposition gegenüber nanoskaligen Aerosolen aus ENM am Arbeitsplatz ist in drei Stufen untergliedert:

- Stufe 1: Informationsermittlung nach bewährten Verfahren des Arbeitsschutzes
- Stufe 2: Orientierende Expositionsermittlung und -bewertung mittels einer begrenzten Anzahl einfach zu verwendender Geräte
- Stufe 3: Eingehende Expositionsermittlung und -bewertung unter Berücksichtigung neuester Erkenntnisse und Technologien.

Anzuwendende Messverfahren und Anmerkungen zu spezifischen Messstrategien sind in Kapitel 4 beschrieben. Der gestufte Ansatz wird in Flussdiagramm 1 dargestellt.

4.1 Stufe 1: Informationsermittlung

Auf Stufe 1 muss entschieden werden, ob eine Freisetzung von nanoskaligen Aerosolen aus ENM in der Luft am Arbeitsplatz nach bestem Wissen und Gewissen ausgeschlossen werden kann. Bei der Vorbereitung für diese Entscheidung muss untersucht werden, ob ENM am Arbeitsplatz vorhanden sind und ob nanoskalige Aerosole aus ENM in die Luft am Arbeitsplatz freigesetzt werden können. Eine solche Untersuchung muss in Form einer Gefährdungsbeurteilung am Arbeitsplatz gemäß geltendem Recht, z.B. Gefahrstoffverordnung als Umsetzung der Richtlinie 98/24 EG [Directive 2], durchgeführt werden und vor der Aufnahme des Betriebs abgeschlossen sein (siehe Kapitel 3.2 bis 3.4).

Wenn die Freisetzung von nanoskaligen Aerosolen aus ENM nach bestem Wissen und Gewissen nicht ausgeschlossen werden kann, muss die mögliche Exposition gemäß Stufe 2 beurteilt werden.

4.2 Stufe 2: Orientierende Expositionsermittlung und -bewertung

Wenn keine stoffspezifischen, verbindlichen Arbeitsplatzgrenzwerte für ENM verfügbar sind, werden die Messergebnisse auf der Grundlage des Beobachtungswerts gegenüber dem Aerosolhintergrund beurteilt (siehe Kapitel 4.5).

Wenn der Beobachtungswert überschritten und eine signifikante Erhöhung gegenüber der gesamten Aerosolhintergrundkonzentration festgestellt wird, wird die potenzielle Exposition gemäß Stufe 3 (eingehende Expositionsermittlung und -bewertung)

untersucht.

4.3 Stufe 3: Eingehende Expositionsermittlung und -bewertung

Auf Stufe 3 werden neueste Erkenntnisse und Messtechnik eingesetzt, um die potenzielle Exposition gegenüber nanoskaligen Aerosolen aus ENM am Arbeitsplatz zu beurteilen. Messgeräte wie CPC, SMPS, NSAM oder Aerosolspektrometer werden als geeignete Geräte für die Durchführung einer Expositionsbeurteilung vorgeschlagen (siehe Kapitel 5). Parallel dazu werden Probenahmesysteme eingesetzt, um Proben für die spätere Offline-Analytik, z.B. mittels REM, TEM oder ICP-AES, zu sammeln. Bei Nutzung der Mess- und Sammelgeräte ist gemäß der gültigen Standardarbeitsanweisungen (SAA/SOP) zu verfahren. Verfahrensanweisungen für die Entwicklung von Standardarbeitsanweisungen sind u. a. durch NANOCARE veröffentlicht worden.

Wenn

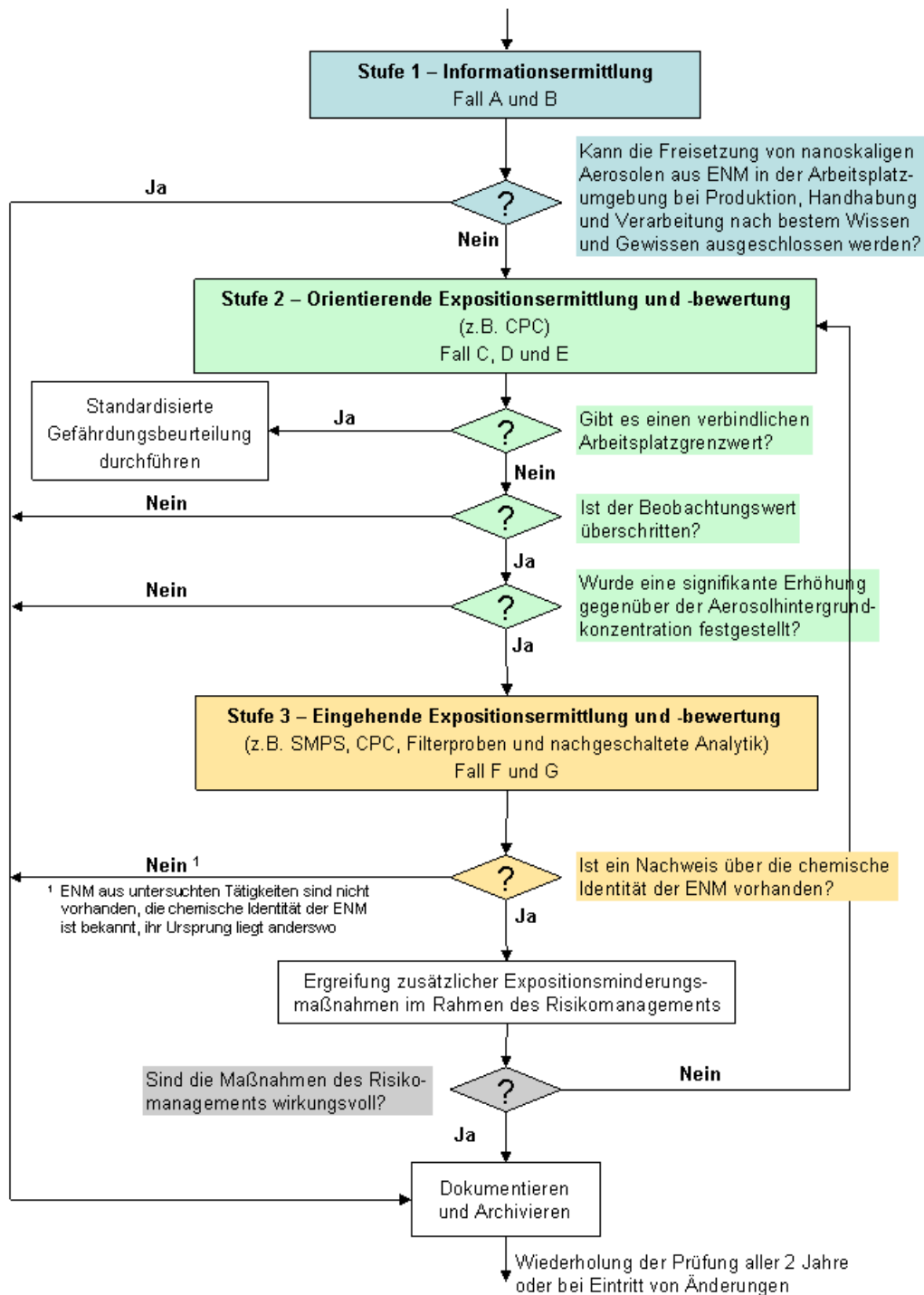
- nanoskalige Aerosole am Arbeitsplatz freigesetzt werden,
- der Beobachtungswert überschritten wird,
- eine signifikante Erhöhung gegenüber der gesamten Aerosolhintergrundkonzentration festgestellt wird

und

- durch geeignete Verfahren der Nachweis über die chemische Identität erbracht ist, wonach ENM die Quelle der Belastung sind,

müssen in jedem Fall Maßnahmen zur Minderung der Exposition ergriffen werden, deren Wirksamkeit - bevorzugt mit Methoden, die mindestens der Stufe 2 entsprechen - nachgewiesen werden muss.

Eine Senkung der Exposition kann jeweils schon auf Grundlage der Detailkenntnisse des Verfahrens und vorhandener Erfahrung mit Schwierigkeiten und Möglichkeiten effektiver und effizienter Expositionsminderungsmaßnahmen in Stufe 1 oder 2 sinnvoll sein, also bevor die nächst höhere Stufe und damit aufwändigere und teurere Methoden der Expositionsermittlung zur Anwendung kommen.



Flussdiagramm 1: Entscheidungsbaum gemäß dem vorgestellten mehrstufigen Ansatz

4.4 Weitere Erwägungen

Es kann ergänzende Methoden zur Beurteilung der Kontamination am Arbeitsplatz geben, z.B. Wischproben, Proben in Petrischalen usw., die um die potenzielle Emissionsquelle angeordnet sind. Die Ergebnisse aus diesen Methoden können Hinweise für eine potenzielle Exposition gegenüber ENM geben. Diese Methoden gehen über

den Umfang des vorliegenden Dokuments hinaus, da sie sich noch in der Erprobungsphase befinden und daher typischerweise nicht standardisiert sind. Dennoch können sie unter bestimmten Umständen zusätzliche Informationen zur Beurteilung der Situation am Arbeitsplatz liefern.

4.5 Kriterien für die Beurteilung

Soweit stoffspezifische, verbindliche Arbeitsplatzgrenzwerte für ENM zur Verfügung stehen, sind diese einzuhalten.

Häufig sind solche Grenzwerte nicht verfügbar. Für diesen Fall wird vorgeschlagen, drei pragmatische Kriterien für die Beurteilung der Expositionsdaten heranzuziehen. Unter Gesichtspunkten des Arbeitsschutzes spiegeln diese Kriterien die aktuellen analytischen Beschränkungen wider und müssen ganzheitlich beurteilt werden:

- 1) Beobachtungswert für nanoskalige Aerosole, die aus ENM freigesetzt werden, überschritten.
- 2) Signifikante Erhöhung gegenüber der Aerosolhintergrundkonzentration in der Luft am Arbeitsplatz.
- 3) Es liegt der Nachweis vor, dass die chemische Identität der Nano-objekte und ihrer nanoskaligen Aggregate und Agglomerate derjenigen der ENM entspricht.

Die entsprechende Beurteilung bildet die Grundlage für die Entscheidung über die erforderlichen Arbeitsschutzmaßnahmen.

4.5.1 Beobachtungswert

Der Beobachtungswert stellt üblicherweise - unabhängig von der angewandten Metrik - auf der Basis der aktuellen Beschränkungen der verfügbaren Methoden und Validierungsprotokolle den niedrigsten Wert dar, der mit ausreichender Zuverlässigkeit gemessen werden kann. Er ist der Ausgangspunkt für die Beurteilung einer möglichen Exposition der Beschäftigten an einem bestimmten Arbeitsplatz. Zusätzlich zum Beobachtungswert ist als weiteres Kriterium eine signifikante Erhöhung gegenüber der Aerosolhintergrundkonzentration in der Luft am Arbeitsplatz zu berücksichtigen.

Der Beobachtungswert ist nicht gesundheitsbasiert und er wird mit diesem Dokument nicht für die Ableitung eines gesetzlich verbindlichen Grenzwerts vorgeschlagen. Er ist vom Arbeitgeber festzulegen und muss wissenschaftlich vertretbar sein.

In der Literatur, in Präsentationen und im Internet wurden bislang nur wenige Grenz-

werte für einzelne nanoskalige Stoffe vorgeschlagen, z.B. für „*subpigmentäres*“ Titandioxid [NIOSH 2] oder MWCNT [Pauluhn 2], [BSI].

Einige Organisationen haben Vorschläge für Grenzwerte für bestimmte nanoskaligen Materialien unterbreitet [Pauluhn 1], [BSI], [IFA], [Nanocyl], [OECD 3]. Zum Beispiel ...

- ... hat das National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) eine Exposition von $< 0,1 \text{ mg/m}^3$ für ultrafeines Titandioxid empfohlen [NIOSH 2].
- ... hat das British Standards Institute (BSI) einen Benchmark Exposure Level von 10.000 Fasern/ m^3 für MWCNT als Gesamt-Faserkonzentration vorgeschlagen, die dem gesetzlich verbindlichen Arbeitsplatzgrenzwert für Asbest in Großbritannien entspricht [BSI].
- ... hat Pauluhn, unabhängig davon, ob es sich um Partikel im Nano- oder Submikronbereich handelt, eine einheitliche Vorgehensweise bei der DNEL Ableitung für schwerlösliche Partikel vorgeschlagen. Durch die Multiplikation einer allgemeingültigen Massenkonzentration von $0.5 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ für den alveolengängigen Anteil des Feinstaubs, mit der Agglomeratdichte, ergibt sich eine volumenbasierte Luftkonzentration [Pauluhn 1]. Diese partikelspezifische Luftkonzentration kann als generischer NOAEL für Ratte und Mensch angesehen werden.
- ... hat das National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) den Entwurf eines Current Intelligence Bulletin zu *Occupational Exposure to Carbon Nanotubes and Nanofibers* veröffentlicht [NIOSH 1]. NIOSH schlägt darin eine Exposition von bis zu $7 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ als durchschnittlichen Schichtmittelwert basierend auf der Messmethode von elementarem Kohlenstoff vor. Dieser Wert stellt auch die aktuelle Bestimmungsgrenze (Level of Quantification, LOQ) nach der NIOSH-Methode 5040 dar [NIOSH 3].
- ... hat das Institut für Arbeitsschutz der DGUV (IFA) Benchmark-Levels von 20.000 (bei einer Dichte $> 6.000 \text{ kg/m}^3$) oder 40.000 Partikel/ cm^3 (bei einer Dichte $< 6.000 \text{ kg/m}^3$) für biopersistente granulare ENM als Erhöhung gegenüber der Aerosolhintergrundkonzentration als durchschnittlichen Schichtmittelwert empfohlen [IFA 2].

Die Vorschläge sind höchst unterschiedlich. Sie sind in verschiedenen Metriken (Massen-, Volumen- sowie Partikel- und Faseranzahlkonzentration) ausgedrückt. Einige sind von toxikologischen Untersuchungen durch Anwendung von Sicherheitsfaktoren abgeleitet, andere sind nicht gesundheitsbasierte Grenzwerte.

4.5.2 Signifikante Erhöhung gegenüber der Aerosolhintergrundkonzentration (Beurteilung des Aerosolhintergrunds siehe Kapitel 4.2)

Die Messung von nanoskaligen Aerosolen, die aus ENM freigesetzt werden, ist wegen des allgegenwärtigen Aerosolhintergrunds, der eine Freisetzung von ENM in die Luft am Arbeitsplatz überlagern kann, schwierig. Typischerweise ist der Aerosolhintergrund nicht konstant. Er kann je nach störenden Freisetzungsquellen [Kuhlbusch 1 und 2] sowie Umwelt- und Klimabedingungen erheblich schwanken. Luftgetragene Salz- oder Schmutzpartikel oder Partikel von externen Verbrennungsquellen schwanken z.B. erheblich in Abhängigkeit der technischen Lüftungssituation, und lokalen Meteorologie und haben damit direkt Einfluss auf die Messwerte. Für die Feststellung einer Freisetzung von nanoskaligen Aerosolen aus ENM ist die signifikante Erhöhung gegenüber der Aerosolhintergrundkonzentration [NanoCare], [OECD 2], [Methner], [TNO], [NANOTRANSPORT] Voraussetzung. Was eine signifikante Erhöhung ist, hängt vom Gerät und der Datenqualität, wie auch insbesondere von der statistischen Validität der Messungen ab. Dies ist wiederum von der Anzahl der verfügbaren Datensätze abhängig. Darüber hinaus sind ausreichende Informationen über die Umgebung des Arbeitsplatzes erforderlich, um die Daten mit einzelnen störenden Ereignissen korrelieren zu können. Bei einer signifikanten Erhöhung der Aerosolhintergrundkonzentration muss der Arbeitgeber über die Anwendung entsprechender Arbeitsschutzkonzepte entscheiden.

Die Unterscheidung von der Aerosolhintergrundkonzentration wird in Kapitel 5.2 erörtert.

4.5.3 Zusammensetzung und chemische Identität des Arbeitsplatzaaerosols

Zusätzlich zu der Gesamtmenge an Staub in der Luft sollte auch die chemische Identität der nanoskaligen Objekte als drittes Kriterium herangezogen werden. Die chemische Identität kann z.B. durch Elektronenmikroskopie oder Atomabsorptionsspektroskopie von Filterproben aus der Luft am Arbeitsplatz ermittelt werden.

4.6 Metrik

Die wissenschaftliche Diskussion über die geeignete Metrik für die Beurteilung der Exposition gegenüber nanoskaligen Aerosolen aus ENM am Arbeitsplatz ist noch nicht abgeschlossen.

Typischerweise wird die einatembare und alveolengängige Staubfraktion als Massenkonzentration unter Anwendung etablierter Methoden zur gravimetrischen Be-

stimmung der Filterproben ermittelt [Dust Fraction]. Die einatembare Fraktion umfasst luftgetragene Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser (AD) kleiner als etwa 100 µm. Die thorakale Fraktion umfasst Teilchen mit einem AD kleiner als etwa 10 µm, und die Fraktion mit einem AD kleiner als etwa 4 µm wird nach DIN EN 481 als alveolengängige Staubfraktion bezeichnet [DIN EN 1]. Die Ablagerung von inhalierten Objekten in den Atemwegen schwankt je nach aerodynamischen Durchmesser [DIN ISO 1]. Beide Fraktionen können auch Nano-objekte sowie Aggregate und Agglomerate von Nano-objekten enthalten. Allerdings ist der Beitrag von Nano-objekten zur Gesamtmasse der Filterprobe üblicherweise vernachlässigbar. Die Ergebnisse auf Grundlage der Massenkonzentration können somit als Ausgangspunkt für die Messung der Exposition dienen, gelten aber in der Regel als nicht ausreichend, um die Exposition gegenüber nanoskaligen Aerosolen, die aus ENM freigesetzt werden, angemessen zu beschreiben.

Es ist noch unklar und wird in der REACH-Untergruppe zu Nanomaterialien (CASG Nano)¹¹ noch diskutiert, ob die gesamte Partikelanzahlkonzentration oder die Oberflächenkonzentration die Exposition besser beschreiben als die Massenkonzentration. In biologischen Systemen wird eine massenbasierte Konzentration zur Ableitung von toxikologischen Endpunkten bevorzugt. Die oberflächenbasierte Metrik gilt als „wertvoll“, während die Partikelanzahlkonzentration als „interessant“ betrachtet wird.¹² In der Praxis messen Arbeitsschutzexperten derzeit bevorzugt die Partikelanzahlkonzentration als empfindlichere Metrik [Kuhlbusch 3] zusätzlich zur Massenkonzentration, um die Exposition gegenüber nanoskaligen Aerosolen, die aus ENM freigesetzt werden, zu charakterisieren.

Die im folgenden Kapitel beschriebene Entscheidungslogik ist jedoch unabhängig von der angewandten Metrik.

4.7 Entscheidungslogik und Darstellung der Fälle A-G

Wenn aus der Literatur und den experimentellen Daten abgeleitet werden kann, dass die betrachteten ENM nicht gesundheitsschädlich sind, der Prozess aber nicht voll-

¹¹ Die REACH-Untergruppe zu Nanomaterialien (CASG Nano) ist die CARACAL-Arbeitsgruppe für Nanomaterialien, der Vertreter der europäischen Mitgliedsstaaten und Fachleute aus verschiedenen Interessengruppen angehören.

CARACAL wird von den zuständigen europäischen Behörden für REACH und CLP gebildet. CARACAL ist eine Expertengruppe, die die EU und die Europäische Chemikalienagentur (ECHA) bei Fragen im Zusammenhang mit den REACH- und CLP-Rechtsvorschriften berät.

¹² Diskutiert im Rahmen von RIP-oN 2 und 3.

ständig geschlossen ist, sollten Messungen zur Bestimmung der alveolengängigen Staubfraktion durchgeführt und eine Beurteilung der Exposition nach Stufe 2 vorgenommen werden. Wenn die entsprechenden stoffspezifischen Arbeitsplatzgrenzwerte, falls vorhanden, nicht überschritten werden, sind weitere Maßnahmen zur Überwachung der Exposition üblicherweise nicht erforderlich.

Die Entscheidungslogik ist dagegen nicht geeignet, wenn die Aerosolhintergrundkonzentration durch Störgrößen erheblich beeinflusst wird, zum Beispiel durch thermische Prozesse, und der Beobachtungswert dadurch auch ohne Verwendung von ENM überschritten wird.

Bei Anwendung des hier vorgeschlagenen Konzeptes, das auf der Metrik der Partikelanzahlkonzentration basiert, ergeben sich 7 Fälle (Fall A-G), die in Tabelle 1 zusammengefasst sind. Es müssen jedoch in jedem Fall Maßnahmen zur Expositions-minderung ergriffen werden,

- ... wenn Fall G („Worst Case“) festgestellt wurde (vgl. Tabelle 1 und 2), d.h. wenn:
 1. der Beobachtungswert überschritten ist und
 2. eine signifikante Erhöhung gegenüber der Aerosolhintergrundkonzentration festgestellt wurde sowie gleichzeitig
 3. die chemische Identität der luftgetragenen Partikel als diejenige des im Verfahren verwendeten ENM nachgewiesen wurde.
- ... wenn die ENM den WHO-Faserkriterien entsprechen oder cmr-Eigenschaften aufweisen.

Tabelle 1: Fälle A-G nach dem hier vorgeschlagenen Konzept

Fall	Stufe	Beobachtungswert überschritten?	Signifikante Erhöhung gegenüber der Aerosolhintergrundkonzentration festgestellt?	Nachweis der chemischen Identität des am Arbeitsplatz verwendeten Aerosols?
A	1	Entscheidungskriterien nicht anwendbar: Nanoskalige Aerosole aus ENM-Emission können ausgeschlossen werden.		
B	1	Entscheidungskriterien nicht anwendbar: Nanoskalige Aerosole aus ENM-Emission können nicht ausgeschlossen werden. Gehe zu Stufe 2.		
C	2	Nein	Nein	Nein, wird normalerweise auf Stufe 2 nicht durchgeführt.
D ¹⁾	2	Nein	Ja	Nein, wird normalerweise auf Stufe 2 nicht durchgeführt.
E	2	Ja	Nein	Nein, wird normalerweise auf Stufe 2 nicht durchgeführt.
F	3	Ja	Ja	Nein
G	3	Ja	Ja	Ja

Tabelle 2: Maßnahmen für die Fälle A-G

Fall	Stufe	Maßnahmen
A	1	Dokumentieren und archivieren.
B	1	Dokumentieren und archivieren. Gehe zu Stufe 2.
C	2	Dokumentieren und archivieren. Zusätzliche Maßnahmen zur Minderung der Exposition sind optional.
D	2	Dokumentieren und archivieren. Erhöhung der Frequenz der Arbeitsplatzmessungen. (Zusätzliche Maßnahmen zur Expositionsminde- rung sind ggf. nicht erforderlich, wenn festgestellt wird, dass die chemische Identität dem allgegenwärtigen Aero- solhintergrund entspricht.)
E	2	Dokumentieren und archivieren. Gehe zu Stufe 3.
F	3	Dokumentieren und archivieren. Auf der Grundlage der Informationen zur Umgebung des Arbeitsplatzes ist zu ent- scheiden, ob keine zusätzlichen Maßnahmen zur Expositionsminde- rung erforderlich sind.
G	3	Dokumentieren und archivieren. Geeignete Maßnahmen zur Expositionsminde- rung ergreifen. Wirksamkeit der Maßnahmen nach Umsetzung prüfen.

5 Geeignete Messgeräte zur Expositionsermittlung auf Stufe 2 und 3

Die folgenden Messgeräte [Pelzer] werden für die Verwendung zu Expositionsmes-

sungen als geeignet vorgeschlagen. Andere Geräte können gleichwertig und für die Durchführung der Messung, Charakterisierung und Interpretation von Arbeitsplatz aerosolen zur Risikominimierung angemessen sein.

5.1 Messgeräte [Kuhlbusch 3]

5.1.1 Geeignete Messgeräte für Stufe 2

Direkt anzeigende, zählende Geräte:

- Kondensationskernzähler (Condensation Particle Counter, CPC), Messbereich: untere Grenze in der Regel unter 20 nm, obere Grenze zwischen 350 und 1.000 nm
- Nanopartikel-Monitore basierend auf elektrischen Nachweisprinzipien, untere Grenze typischerweise 25 nm, Obergrenze bis 350 nm

5.1.2 Geeignete Messgeräte für Stufe 3

Direkt anzeigende, zählende Geräte:

- Kondensationskernzähler (Condensation Particle Counter, CPC), Messbereich: untere Grenze in der Regel unter 10 nm, obere Grenze etwa 1.000 nm
- Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), Messbereich: untere Grenze in der Regel unter 10 nm, obere Grenze zwischen 350 und 1.000 nm
- Fast Mobility Particle Sizer (FMPS), Messbereich: untere Grenze typischerweise 6 nm, obere Grenze 560 nm

Sammelnde Geräte:

- Elektrostatische Sammler, z.B. Nanometer Aerosol Sampler (z.B. NAS, TSI, Modell 5.561, Grimm),
- Thermalpräzipitatoren (z.B. BAuA)
- Filtrationssammler mit Netzen für die Elektronenmikroskopie als Sammelmedium (Filtration Sampler, z.B. VTT)
 - Filtrationssammler mit goldbeschichteten Membranfiltern. Filterproben können mittels Atomemissionsspektrometrie (ICP-AES), Rasterelektronenmikroskopie (REM) oder Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) analysiert werden.

5.2 Erfassung nanoskaliger Aerosole und deren Unterscheidung vom Hintergrundaerosol und anderen räumlichen und zeitlichen Störgrößen für Arbeitsplazaerosole

Wenn eine ENM-spezifische Messung mit Geräten nach dem neuesten Stand der Technik nicht möglich ist, ist die Unterscheidung von der Aerosolhintergrundkonzentration von entscheidender Bedeutung für eine belastbare Expositionsbewertung. Typischerweise wird dies mittels Durchführung von vergleichenden Messungen erreicht. Nach der Festlegung der zu beurteilenden Tätigkeit bzw. des relevanten Verfahrensschritts kann die Unterscheidung vom Aerosolhintergrund grundsätzlich erfolgen

- durch Messungen vor und nach dem Arbeitsablauf (eine vorgeschlagene Reihenfolge der Probenahme wäre etwa: 1) ohne eingeschalteten Prozess, 2) mit eingeschaltetem Prozess, 3) bei Tätigkeit mit dem ENM, 4) nach dem Verfahrensschritt und abgeschlossener Reinigung, ohne Tätigkeit mit dem ENM, bei eingeschaltetem Prozess und dann 5) ohne eingeschalteten Prozess (siehe Kapitel 5.2.1), oder
- durch gleichzeitige Messungen in der Nähe und entfernt vom betreffenden Arbeitsbereich (Nah- und Fernfeld-Messungen) während des Verfahrensschritts, z.B. innerhalb und außerhalb der Betriebsanlage

Zusätzlich ist es empfehlenswert, klimatische Daten, insbesondere Temperatur und Luftfeuchtigkeit aufzeichnen. Soweit technisch machbar, ist es auch ratsam, die Wind-/Luftstrombedingungen zu dokumentieren.

Darüber hinaus müssen alle Aktivitäten, z.B. Verkehr, Elektromotoren usw. im jeweiligen Arbeitsbereich zur Identifizierung von Störgrößen dokumentiert werden.

5.2.1 Aktivitätsbasierte Analyse und Messungen für Expositionsbeurteilung auf Stufe 2 und 3

Die Erfahrung hat gezeigt, dass Luftprobenmessungen immer sowohl von nanoskaligen Aerosolen aus ENM, die aus dem überwachten Verfahrensschritt stammen, als auch von nanoskaligen Aerosolen aus umliegenden Aktivitäten beeinflusst werden, z.B. Gabelstaplerabgasen. Um das relevante ENM-Expositionspotenzial, das aus dem zu untersuchenden Verfahrensschritt entsteht, zu identifizieren und andere Einflüsse auszuschließen, ist es wichtig, die jeweiligen Einflussgrößen mit dem Messergebnis zu korrelieren, indem alle räumlichen und zeitlichen Einflussgrößen berücksichtigt werden.

In Verbindung mit der Expositionsmessung ist eine aktivitätsbasierte Analyse erforderlich. Es müssen kontinuierliche Zeit-Aktivitäts-Beobachtungen mit Dokumentation für die Dauer des Verfahrensschritts durchgeführt werden.

Die Korrelation der möglichen Partikelbeiträge eines Prozesses mit den dokumentierten aktivitätsbasierten Beobachtungen für den Verfahrensschritt und für die Umgebung stellt ein effektives Mittel für das Verständnis des primären Beitrags der nanoskaligen Aerosole aus ENM dar.

5.2.2 Nahfeldmessungen: Vergleichende Messungen vor und nach Arbeitsabläufen

Der Aerosolhintergrund muss in Abhängigkeit der jeweiligen betrieblichen Umstände

- am Arbeitsplatz vor und nach dem Arbeitsablauf bestimmt werden; wenn dies nicht möglich ist:
- außerhalb der Produktionsanlage
- an einem Ort, der als emissionsfrei innerhalb der Produktionsanlage gilt.

Es wird empfohlen, kontinuierliche, Langzeitmessungen über mindestens eine Stunde durchzuführen, um Informationen über die Schwankungen der Aerosolhintergrundkonzentration zu erhalten. Wenn langfristige, kontinuierliche Messungen technisch nicht machbar sind, können stattdessen kurzzeitige Messungen durchgeführt werden. Allerdings ist es ratsam, mehrere kurzfristige Messungen durchzuführen, um eine ausreichende Zuverlässigkeit der Daten zu gewährleisten [TRGS 402]. Der Aerosolhintergrund an einem Arbeitsplatz kann entweder an der Stelle, an der eine maximale Freisetzung von nanoskaligen Aerosolen aus ENM erwartet wird („Worst-Case“-Expositionssituation), oder so nahe wie möglich beim Arbeiter (pseudo-persönliche Expositionssituation) bestimmt werden.

Es ist besser, mehrere Messungen in definierten Intervallen nach den Arbeitsabläufen durchzuführen, um die Abklingkurve der Aerosolkonzentration nach einer möglichen ENM-Freisetzung während der Arbeitsabläufe beurteilen zu können.

Es wird empfohlen, diese Messungen so lange durchzuführen, bis die Aerosolkonzentration wieder auf den Wert der Aerosolhintergrundkonzentration vor Beginn der Arbeit zurückgegangen ist.

5.2.3 Fernfeldmessungen: Gleichzeitige Messungen in der Nähe der Emissionsquelle und an einer definierten Referenz-Messposition

Wird die Partikelkonzentration zur Bestimmung der Aerosolhintergrundkonzentration

während der Aufgabe an von der möglichen Emissionsquelle im gleichen Arbeitsbereich weiter entfernten Orten oder außerhalb davon gemessen, so wird oft die Fernfeld-Messung bevorzugt.

Insbesondere in Gebäuden mit natürlicher Belüftung ist es sinnvoll, außerhalb des Gebäudes zu messen, um die Schwankung der Aerosolhintergrundkonzentration im Vergleich zu der möglichen Emission von nanoskaligen Aerosolen aus ENM zeitgleich zu bestimmen. Im Falle einer mechanischen Belüftung, die eventuell auch eine Filtration der Abluft umfasst, kann es sinnvoll sein, für die Referenzmessung einen Ort innerhalb des Gebäudes in der Nähe des Eintrittspunkts der Zuluft zu wählen. Wenn dies nicht möglich ist, kann die ggf. schwankende Aerosolhintergrundkonzentration im gleichen Arbeitsbereich gemessen werden, wobei ein ausreichender Abstand von der potenziellen Emissionsquelle unabhängig von der Aufgabe einzuhalten ist.

5.3 Validierungsverfahren und Erfahrungen aus der Validierung

Regelmäßige Kalibrierung der Messgeräte und Validierung der Ergebnisse sind unerlässlich. Bei der Kalibrierung ist zu unterscheiden, ob das Gerät größenauflösend oder größenintegrierend misst. Die Validierung der Partikelgrößenbestimmung ist verhältnismäßig einfach durch Dispergieren sphärischer Polystyrol (PSL) Kalibrierpartikeln durchzuführen. PSL-Partikel sind monodispers mit spezifischen und zertifizierten Durchmessern kommerziell verfügbar. Der Vergleich der gemessenen Größe mit den bekannten Partikelgrößen liefert einen direkten Hinweis auf die Genauigkeit der Partikelgrößenbestimmung des Geräts.

Die Validierung der Genauigkeit in Bezug auf Konzentrationsmaße ist nur mit deutlich höherem Aufwand möglich. Es wurden recht aufwändige Kalibrierverfahren für die Anzahlkonzentration vorgeschlagen [Koch], [Fletcher]. Ein Standard für Kalibrierungen für die Anzahlkonzentration ist derzeit in Entwicklung [ISO 3]. Nach diesem Standard werden mit einem Elektrospray Partikel mit einer schmalen Größenverteilung hergestellt, elektrisch neutralisiert und anschließend mit einem DMA mobilitätsklassiert, um sicherzustellen, dass jedes Partikel nur eine einzige Elementarladung trägt. Hinter dem DMA misst ein Elektrometer den partikelinduzierten Strom. Da jedes Teilchen nur eine einzige Ladung trägt, kann der Strom leicht in eine Anzahlkonzentration überführt werden, die als Referenz für das parallel messende Anzahlkonzentrationsmessgerät (z.B. CPC) verwendet wird. Dieses Verfahren erfordert eine

umfangreiche technische Ausstattung und Erfahrung. Es ist daher eher als Kalibriermethode für Gerätehersteller gedacht und für die routinemäßige Überprüfung der Kalibrierung durch Endbenutzer nicht geeignet. Stattdessen wird es in der Regel vorgezogen, die Ergebnisse mehrerer gleicher oder ähnlicher Gerätetypen bei simultanen Aerosolprobenahmen miteinander zu vergleichen. Dieser Ansatz liefert Informationen über die Vergleichbarkeit von Geräten, was oft wichtiger ist als eine exakte Genauigkeit des Messgeräts, insbesondere, wenn bei einer Messkampagne mehrere Geräte gleichen oder ähnlichen Typs eingesetzt werden. Vergleichende Untersuchungen können sowohl für größenauflösende als auch für größenintegrierende Messgeräte durchgeführt werden. Die wichtigste Voraussetzung für solche vergleichenden Untersuchungen ist die Homogenität des Prüfaerosols während eines jedes Versuchslaufs, um sicherzustellen, dass allen Geräten identische Aerosole hinsichtlich Partikelgrößen und Konzentrationen zur Verfügung gestellt werden. Die Prüfaerosole sollten verschiedene, bekannte Partikelgrößen, Morphologien und Konzentrationen umfassen. Es können auch Konzentrationsrampen für die Prüfung des dynamischen Verhaltens der Geräte durchgeföhren werden. Bei solchen vergleichenden Untersuchungen sollte immer ein Gerät als interne Referenz behandelt werden. Die Ergebnisse aller anderen Geräte werden dann mit diesem internen Standard verglichen. Als interne Referenz sollte das Gerät gewählt werden, das voraussichtlich die zuverlässigsten Ergebnisse liefert, z.B. weil es erst kürzlich vom Hersteller kalibriert wurde.

Ein ausführlicher Vergleich elektrischer Mobilitätsspektrometer wurde vor kurzem veröffentlicht [Asbach 1]. Es wurden zum einen kubische Natriumchlorid-Partikel mit einem elektrischen Mobilitätswert von 35 nm (Modalwert) und zum anderen agglomerierte Dieselrußpartikel mit einem elektrischen Mobilitätswert von 82 nm (Modalwert) verwendet. Beide Aerosole wurden in unterschiedlichen Konzentrationen bereitgestellt. Darüber hinaus wurden sie mit unterschiedlichen Geräteeinstellungen vermessen, um ggf. gerätespezifische Abhängigkeiten herauszuarbeiten. Aufgrund positiver Erfahrungen wurde ein kalibriertes SMPS als interne Referenz gewählt. Die Studie ergab, dass alle Geräte sehr vergleichbare Ergebnisse bezüglich der Partikelgrößenbestimmung (in der Regel innerhalb von $\pm 5\%$) lieferten, während Abweichungen von $\pm 30\%$ bei den gemessenen Konzentrationen keine Seltenheit waren. Eine Schlussfolgerung war, dass eine exakte Einstellung der Volumenströme elektrischer Mobilitätsspektrometer unerlässlich ist.

In einer anderen Studie wurden tragbare Nanopartikelmonitore hinsichtlich der gemessenen Partikelanzahl- und Oberflächenkonzentrationen verglichen [Asbach 2]. Auch hier wurden kubische Kochsalzpartikel mit 45 nm Modaldurchmesser und zusätzlich sphärische DEHS-Partikel mit 200 nm Modaldurchmesser sowie funkgenerierte fraktale Rußagglomerate mit 30 nm Modaldurchmesser als Prüfaerosole verwendet. Alle Aerosole wurden nach gegebenen Konzentrationsprofilen hergestellt, um die Reaktion der Instrumente auf sich ändernde Konzentrationen und unterschiedliche Konzentrationsniveaus zu testen. Ein frisch kalibrierter Handheld-CPC wurde als interne Referenz für die Partikelanzahlkonzentrationen verwendet. Es konnte gezeigt werden, dass alle CPC im Test sehr vergleichbare Ergebnisse mit Abweichungen von i. d. R. weniger als $\pm 5\%$ lieferten. Monitore, die auf einem Diffusionsauflader basieren, zeigten eine gewisse Größen- und Morphologieabhängigkeit, bieten aber eine akzeptable Vergleichbarkeit mit Abweichungen in der Regel innerhalb von $\pm 30\%$.

6 Grenzen des vorliegenden mehrstufigen Ansatzes

6.1 Messbereiche und technische Grenzen der Messgeräte

Zurzeit verwenden Arbeitsschutzexperten in der Regel die gesamte Partikelanzahlkonzentration als bevorzugte Metrik für die selektive Beurteilung von nanoskaligen Aerosolen, die aus ENM in die Luft am Arbeitsplatz freigesetzt werden (siehe Kapitel 3.2).

Die üblicherweise verwendeten Instrumente für den Nachweis von Nano-objekten haben typischerweise einen Messbereich, der nicht nur für den in ISO TS 27687:2008 definierten nanoskaligen Bereich geeignet ist (vgl. Kap. 3.1). Mithilfe dieser Instrumente am Arbeitsplatz gesammelte Messdaten können daher auch mikroskalige primäre Objekte enthalten, die keine Aggregate oder Agglomerate aus Nano-objekten sind. Darüber hinaus liefern die Methoden in der Regel zwar einen äquivalenten Durchmesser, aber nicht die realen physischen Dimensionen der Nano-objekte.

Beispiele für solche Methoden sind in ISO TS 27628, Anhang A [ISO 1] zusammengefasst.

Die Stufe 2 verwendet für die Expositionsmessung Geräte, die die Gesamt-Partikelanzahlkonzentration über den ganzen Messbereich des Geräts bestimmen.

Kondensationskernzähler (CPC) werden am häufigsten für die Messung dieser Parameter verwendet. Die derzeit von verschiedenen Herstellern angebotenen Geräte haben unterschiedliche Messbereiche (von wenigen nm bis in den sub- μm -Bereich) und können auch auf unterschiedlichen Detektionsprinzipien beruhen. Die Geräte liefern daher nicht unbedingt vergleichbare Daten, was die Möglichkeit einer Metaanalyse beschränkt und auch einen Einfluss hat auf die Definition eines breit anwendbaren Beobachtungswerts der Stufe 2.

Vor kurzem wurden von einer deutschen Gruppe von Fachleuten auf diesem Gebiet vergleichende Messungen mit 15 Instrumenten mit unterschiedlichen Detektionsprinzipien mit verschiedenen ENM und Aerosol-Konzentrationen durchgeführt [Asbach 2]. Für die Expositionsbeurteilung auf Stufe 3 sind zusätzliche Instrumente erforderlich: Sowohl ein Instrument, mit dem die Partikelgrößenverteilung vom nm- bis in den μm -Bereich festgestellt werden kann, als auch Probenahmesysteme für eine spätere Offline-Analyse.

Die Gesamt-Partikelanzahlkonzentration und die Partikelgrößenverteilung vom nm-Bereich bis zu etwa 1 μm kann mit einem Scanning Mobility Particle Sizers (z.B. SMPS) gemessen werden. Wenn eine Detektion von größeren Objekten erforderlich ist, können optische Partikelzähler (Optical Particle Counter, OPC) eingesetzt werden, die einen Messbereich bis zu einigen 10 μm haben und den einatembaren Anteil abdecken.

Leider besitzen diese Instrumente die gleichen Einschränkungen wie die CPC der Expositions-messung auf Stufe 2. Darüber hinaus können Geräte des gleichen Typs, aber von verschiedenen Herstellern unterschiedliche Algorithmen zur Verarbeitung der Rohdaten verwenden und daher zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Damit können die Ergebnisse je nach Geräteentwickler, Messprinzip und Korrekturalgorithmus, aber auch nach der chemischen Zusammensetzung des Aerosols und der Form der Nano-objekte stark voneinander abweichen. Ein Vergleich der verschiedenen Instrumente wurde im deutschen Projekt NanoCare durchgeführt, das vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert wurde [Asbach 1].

Für eine Identifizierung der chemischen Identität sind außerdem Probenahmesysteme erforderlich.

- Probenahme primär Nano-objekte für die Offline-Analyse mittels Elektronenmikroskopie (REM oder TEM):

Auf dem Markt sind verschiedene Probenahmegeräte erhältlich, die unterschied-

liche Abscheidungsverfahren nutzen, wie z.B. elektrostatische Abscheider oder Thermalpräzipitatoren. Die Nachweisgrenzen dieser Instrumente hängen von verschiedenen Faktoren ab, u. a. Abscheideleistung, Strömungsgeschwindigkeit, Aerosolhintergrund, Größe der Nano-objekte und der analysierten Filterfläche. Um die Ergebnisse bewerten zu können, müssen die allgemeinen Grenzen der Probenahmegeräte berücksichtigt werden, falls nicht eine Fall-zu-Fall-Beurteilung zur Bestimmung der absoluten Nachweisgrenze für vereinzelte Nano-objekte durchgeführt wurde. Vergleichende Messungen werden im derzeit laufenden deutschen Projekt CarboSafe durchgeführt [CarboSafe], das ebenfalls vom Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert wird.

- Probenahme an Filtern für die chemische Analyse des Aerosols:
Wenn Filter eingesetzt werden, z.B. Membranfilter aus Celluloseester, hängt die Nachweisgrenze von der Filterleistung, dem Hintergrundwert im Aerosol und im Filtermaterial selbst und vom Abscheidevolumen ab. Als universeller Ansatz können etablierte Protokolle für die Messung der alveolengängigen Staubfraktion verwendet werden. Jedoch kann die Bestimmung der Nachweisgrenze nur von Fall zu Fall beurteilt werden.

6.2 Grenzen der Entscheidungskriterien zur Expositionsbewertung

Die Grenzen der vorliegenden Entscheidungslogik hängen direkt mit den dargestellten Unzulänglichkeiten der Geräte zusammen, die im Rahmen der für Stufe 2 und Stufe 3 vorgeschlagenen Methoden genannt wurden. Die für die Entscheidungslogik relevanten Einschränkungen sind

- unzureichende Empfindlichkeit der gravimetrischen Stichprobenverfahren für die Beurteilung der Massenkonzentration,
- Messbereiche decken nicht nur den nanoskaligen Bereich ab (bei einigen der direkt anzeigenden Zählgeräte),
- begrenzte Effizienz von Probenahmeusername bei der Abscheidung von repräsentativen Filterproben für die anschließende chemische oder elektronenmikroskopische Analyse.

6.2.1 Unzureichende Empfindlichkeit und nicht angepasste Messbereiche

Eine Massenkonzentration wird normalerweise durch gravimetrische Auswertung einer Filterprobe nach festgelegten Protokollen bestimmt (siehe Kapitel 4.6). Für die Beurteilung der Massenkonzentration von nanoskaligen Aerosolen, die aus ENM in

die Luft am Arbeitsplatz freigesetzt werden, sind allerdings in der Regel sehr lange Probenahmezeiten erforderlich, da die Masse der einzelnen Nano-objekte und ihrer nanoskaligen Aggregate und Agglomerate sehr klein ist. In vielen Fällen, insbesondere bei diskontinuierlichen Prozessen, ist es eventuell wegen mangelnder Empfindlichkeit der Methode nicht möglich, die Massenkonzentration zu messen. Darüber hinaus erfasst die gravimetrische Beurteilung alle luftgetragenen Partikel am Arbeitsplatz und nicht nur die nanoskalige Fraktion.

Aufgrund der Diskussion über die geeignete Metrik wird die Gesamt-Partikelanzahlkonzentration und in vielen Fällen auch die Partikelgrößenverteilung mit direkt anzeigenden Zählgeräten gemessen, z.B. einem CPC oder SMPS (siehe Kapitel 4.6 und 5). Diese Geräte können jedoch unterschiedliche Nachweisempfindlichkeiten haben und messen, da sie auf unterschiedlichen Messprinzipien beruhen, den aerodynamischen oder den Mobilitätsdurchmesser der luftgetragenen Partikel. Darüber hinaus haben die Geräte unterschiedliche Messbereiche und bei einigen ist es nicht möglich, den nanoskaligen Bereich selektiv zu beurteilen. So ist es in einigen Fällen, z.B. wenn ein CPC verwendet wird, unmöglich, die gewonnenen Expositionsdaten nach nanoskaliger und den größeren Fraktionen zu trennen. Der Anwender steht dann vor der Herausforderung zu entscheiden, wie die Konzentration des nanoskaligen Aerosolhintergrunds charakterisiert werden kann. Weiterhin muss er entscheiden, ob der Beobachtungswert erreicht oder überschritten wurde, falls er auf den Einsatz von Geräten einer höheren Stufe verzichtet.

6.2.2 Repräsentative Probenahme

Eine Einschränkung dieses Ansatzes besteht darin, dass Emissionen einschließlich störender Freisetzungquellen, wie z.B. Ruß aus Dieselmotoren, von Lastwagen oder Gabelstaplern so weit wie möglich ausgeschlossen werden müssen. Das Vorhandensein eines nanoskaligen Aerosols, das aus ENM in die Luft am Arbeitsplatz freigesetzt wird, kann daher nur mit hinreichender Sicherheit nachgewiesen werden, wenn auch die chemische Identität der luftgetragenen Partikel bestimmt wird. Dies erfordert auch die Sammlung repräsentativer Filterproben und damit den Einsatz von geeigneten Probenahmegeräten. Je nach dem Probenahmeprinzip [Fierz], [Fissan], [Sundermann], [Wen] ist die Probenahmeleistung in der Regel jedoch nur gering bis mäßig. Der Anwender muss daher die entsprechenden Nachweisgrenzen bedenken, wenn er belastbare Aussagen aus einem negativen Ergebnis treffen möchte.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Der vorgeschlagene mehrstufige Ansatz wurde im Dialog zwischen dem Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA), der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI), dem Institut für Arbeitsschutz der DGUV (IFA), der Technischen Universität Dresden (TUD) und dem Verband der Chemischen Industrie (VCI) erarbeitet. Das Konzept basiert auf einem praxisgerechten Ansatz zur Expositionsermittlung und -bewertung nanoskaliger Aerosole, die aus synthetischen Nanomaterialien am Arbeitsplatz freigesetzt werden. Der Ansatz vereint etablierte Arbeitsschutzkonzepte mit Elementen der Expositionsermittlung und -bewertung, wie sie nach gegenwärtigem Stand der Technik durchführbar sind, und basiert auf in der Praxis gesammelten Erfahrungen der Autoren. Die an der Erarbeitung dieses Konzepts beteiligten Institutionen kamen zu folgenden Schlussfolgerungen:

- Eine praxistaugliche Strategie zur Expositionsermittlung und -bewertung nanoskaliger Aerosole, die aus ENM freigesetzt werden, ist ein entscheidendes Element der Gefährdungsbeurteilung und unverzichtbar für die Gewährleistung der Sicherheit und Gesundheit der Beschäftigte.
- Eine solche Strategie muss alle gesetzlichen Anforderungen an die Sicherheit am Arbeitsplatz erfüllen. Bestehende, rechtlich verbindliche Arbeitsplatzgrenzwerte, z.B. für synthetische amorphe Kieselsäure [TRGS 900: EG Nr. 231-545-4], Industrieruß[ACGIH], sind einzuhalten.
- Im Rahmen der Etablierung weiterer rechtlicher Anforderungen, wie z.B. auch der Definition von Nanomaterialien für die regulatorische Anwendung, müssen die Schwierigkeiten bei der Umsetzung dieser Anforderungen in die betriebliche Praxis unter den Arbeitsschutzexperten und mit den nationalen Aufsichtsbehörden weiter diskutiert und praxisgerechte Lösungsansätze erarbeitet werden.
- Die Konsequenzen der aktuellen Diskussion über eine regulatorisch geeignete Definition von ENM müssen im Hinblick auf einen in der Praxis wirksamen Arbeitsschutz noch eingehender beleuchtet werden, da diese Definition nicht nur bestimmt, welche Arbeitsplätze konkret von Arbeitsschutzmaßnahmen betroffen sind, sondern auch die einzusetzenden Messgeräte und Messmethoden entscheidend beeinflusst.
- Wenn durch die Gesetzgebung ein effektiver und effizienter rechtlicher Rahmen

geschaffen werden soll, der ein hohes Schutzniveau am Arbeitsplatz sicherstellt, müssen die praktischen Probleme bei der Umsetzung der rechtlichen Anforderungen im Hinblick auf die Einschränkungen, die sich aus den verfügbaren Messgeräten und den aktuellen Defiziten der Messverfahren ergeben, ebenfalls berücksichtigt werden.

- Der vorgeschlagene Ansatz für die Bewertung der Messdaten, der auf den drei vorgestellten Entscheidungskriterien beruht, ist neu. Dieses praxisnahe Konzept führt zu verschiedenen Szenarien, die dem Praktiker in der Entscheidungsfindung helfen können, wie bei der Gefährdungsbeurteilung am besten vorzugehen ist.
- Angesichts der Beschränkungen der derzeit verfügbaren Messtechnik, die auch die Grenzen des hier vorgestellten Ansatzes bestimmen, ist die Weiterentwicklung der Messgeräte erforderlich, damit sie den Anforderungen der Praxis besser gerecht werden (Stichworte: Empfindlichkeit, Genauigkeit, Messbereich und repräsentative Probenahme).
- Obwohl derzeit noch nicht geklärt ist, welche Metrik anzuwenden sein wird (Stichworte: Massen- gegenüber Partikelanzahl- oder Oberflächenkonzentration), kann der hier vorgeschlagene Ansatz als „Best Practice“ zur Anwendung kommen. Er könnte jederzeit konkretisiert und ggf. angepasst werden, sobald neue wissenschaftliche Erkenntnisse vorliegen, insbesondere wenn gesetzlich verbindliche gesundheitsbasierte Arbeitsplatzgrenzwerte zur Verfügung stehen.
- Und schließlich kann das vorgestellte Konzept als Ausgangspunkt für die weitere internationale Harmonisierung der Expositionsbewertung nanoskaliger Aerosole, die aus synthetischen Nanomaterialien freigesetzt werden, dienen. Damit leistet es sowohl einen Beitrag zum verbesserten Arbeitsschutz an betroffenen Arbeitsplätzen als auch zur Datenqualität und Vergleichbarkeit der Daten für deren spätere Verwendung.

8 Danksagungen

Das vorliegende Dokument wurde gemeinschaftlich vom Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA), der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI), dem Institut für Arbeitsschutz der DGUV (IFA), der Technischen Universität Dresden (TUD) und dem Verband der Chemischen Industrie (VCI) erarbeitet.

Wir bedanken uns herzlich bei allen unten genannten Teilnehmern für konstruktive Diskussionen und wertvolle Beiträge.

- T. Brock, Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI)
- M. Berges, Institut für Arbeitsschutz der DGUV (IFA)
- T. Pelzer, Institut für Arbeitsschutz der DGUV (IFA)
- V. Bachmann, Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA)
- S. Pletzko, Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA)
- T. Wolf, Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA)
- S. Engel, BASF SE
- U. Götz, BASF SE
- J. Ragot, Bayer MaterialScience AG
- M. Voetz, Bayer Technology Services GmbH
- K. Kund, Clariant Deutschland GmbH
- S. Klages-Büchner, DuPont Deutschland Holding GmbH & Co. KG
- P. Gannon, DuPont de Nemours International SA
- K. Swain, El DuPont & Company
- S. Knobl, Eckart GmbH
- M. Reisinger, Evonik Degussa GmbH
- C. Asbach, Institut für Umwelttechnik e. V. (IUTA)
- T. Kuhlbusch, Institut für Umwelttechnik e. V. (IUTA)
- U. Billerbeck, Merck KGaA
- M. Stintz, Technische Universität Dresden
- M. Heinemann, Wacker Chemie AG
- M. Reuter, Verband der Chemischen Industrie e.V. (VCI)
- N. Schröter, Deutsche Bauchemie
- D. Eichstädt, Verband der deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie e.V. (VdL)
- A. Rommert, Verband der deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie e.V. (VdL)
- R. Fischer, Verband der Mineralfarbenindustrie e. V. (VdMi)

Unser besonderer Dank gilt S. Engel, BASF SE als Leiter der Arbeitsgruppe für die Berücksichtigung aller Interessen und seine einfallsreiche Moderation der fachlich anspruchsvollen Diskussionen.

Anhang 1: Verzeichnis der Abkürzungen

ACC	American Chemical Council
ACGIH	American Conference of Governmental and Industrial Hygienists
AD	Aerodynamischer Durchmesser
AES	Atomemissionsspektroskopie
BAuA	Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin
BG RCI	Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BOELV	Binding Occupational Exposure Level Values
BSI	British Standards Institute
CARACAL	Competent Authorities for REACH and CLP
CASG Nano	Competent Authority Subgroup Nano
CPC	Condensation Particle Counter (Kondensationspartikelzähler)
CMR (Compounds)	Kanzerogene, mutagene, fortpflanzungsgefährdende (Stoffe)
CNT	Carbon Nanotube (Kohlenstoff-Nanoröhrchen)
DEHS	Di-Ethyl-Hexyl-Sebacat
DMA	Differential Mobility Analyzer (Differenzieller Mobilitätsanalysator)
ELPI	Electrical Low Pressure Impactor
ENM	Engineered Nanomaterial (synthetische Nanomaterialien)
HEPA (Filter)	High-Efficiency Particulate Air (Filter)
IFA	Institut für Arbeitsschutz der DGUV
IUTA	Institut für Energie-und Umwelttechnik e.V.
IOELV	Indicative Occupational Exposure Level Values
JRC	Joint Research Center
KMU	Kleine und mittlere Unternehmen
LOQ	Level of Quantification (Quantifizierungsniveau)
µm	Mikrometer
MSDS	Material Safety Data Sheet (Sicherheitsdatenblatt)
MWCNT	Multi-Walled Carbon Nanotubes
nm	Nanometer
NSAM	Nanoparticle Surface Area Monitor
OECD	Organization for Economic Cooperation and Development (Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung)
OEL	Occupational Exposure Level (Arbeitsplatzgrenzwert)

OPC	Optical Particle Counter (optischer Partikelzähler)
PEROSH	Partnership for European Research on Occupational Safety and Health
PSL	Polystyrol-Latex
SCENIHR	Scientific Committee on Newly Identified Health Risks (Wissenschaftlicher Ausschuss „Neu auftretende und neu identifizierte Gesundheitsrisiken“)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Raster-Elektronenmikroskopie)
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SOP	Standard Operating Procedure (Standardarbeitsanweisung)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Transmissionselektronenmikroskopie)
TNO	Netherlands Organization for Applied Scientific Research
TUD	Technische Universität Dresden
VCI	Verband der Chemischen Industrie

Anhang 2: Im Prüfprogramm der OECD aufgeführte Stoffe

- Fullerene (C60)
- single-walled CNTs
- multi-walled CNTs
- Silber-Nanopartikeln
- Gold-Nanopartikeln
- Eisen-Nanopartikeln
- Titandioxid
- Aluminiumoxid
- Ceroxid
- Zinkoxid
- Siliziumdioxid
- Dendrimere
- Nanoclays

Anhang 3: Literatur

- [ACGIH] ACGIH® Publication #111
<http://www.acgih.org/store/ProductDetail.cfm?id=2147>
- [Asbach 1] Asbach et al., J. Nanopart. Res. 11 (2009) 1593
- [Asbach 2] Asbach et al., Intercomparison of Handheld Nanoparticle Monitors, Poster Abstract submitted on the occasion of the INRS Occupational Health Research Conference 2011
- [BAuA, VCI] Federal Institute for Occupational Safety and Health (BAuA) and German Chemical Industry Association (VCI), Guidance for Handling and Use of Nanomaterials at the Workplace, 2007 <http://www.baua.de/en/Topics-from-A-to-Z/HazardousSubstances/Nanotechnology/pdf/guidance.pdf?blob=publicationFile&v=2>
- [BIAC] Business and Industry Advisory Committee (BIAC) to the OECD, BIAC Expert Group on Nanotechnology, Responsible Development of Nanotechnology: Turning Vision into Reality, 2009
- [BOELV] Directive 2004/37/EC of the European Parliament and of the Council on the Protection of Workers from the Risks Related to Exposure to Carcinogens or Mutagens at Work
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2004:229:0023:0034:EN:PDF>
- [BSI] British Standards Institute (BSI), Guide to Safe Handling and Disposal of Manufactured Nanomaterials, BSI PD6699-2, 2007
- [CarboSafe] <http://www.inno-cnt.de/de/backgroundercarbosafe.php>
- [CLP] Regulation (EC) No 1272/2008, Annex VI of the European Parliament and of the Council on Classification, Labelling and Packaging of Substances and Mixtures
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:353:0001:1355:EN:PDF>

[DIN EN 1]	DIN EN 481, Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel, 1993
[DIN EN 2]	DIN EN 14175-7, Abzüge - Teil 7: Abzüge für hohe thermische und Säurelasten (Abrauchabzüge), German Version 2011
[DIN ISO 1]	DIN ISO 7708, Air Quality - Particle Size Fraction Definitions for Health-related Sampling, 1995
[Directive 1]	Annex VII of Council Directive 67/548/EEC on the Approximation of Laws, Regulations and Administrative Provisions Relating to the Classification, Packaging and Labeling of Dangerous Substances http://ec.europa.eu/environment/chemicals/dansub/pdfs/annex 7 en.pdf
[Directive 2]	Council Directive 98/24/EC on the Protection of the Health and Safety of Workers from the Risks Related to Chemical Agents at Work http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:131:0011:0023:EN:PDF
[Dust Fraction]	a.) Einatembare Fraktion (inhalable dust fraction): BIA-Arbeitsmappe Nr. 7284, 2003 b.) Alveolengängige Fraktion (respirable dust fraction): BIA-Arbeitsmappe Nr. 6068, 2003
[Dust OEL]	Technische Regel für Gefahrstoffe "Arbeitsplatzgrenzwerte" (TRGS 900), 2011 http://www.baua.de/de/Themen-von-A-bis-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS-900.html
[EC]	Empfehlung der Kommission vom 18. Oktober 2011 zur "Definition von Nanomaterialien" (2011/696/EU)
[Fletcher]	Fletcher et al., Aerosol Sci. Technol., 43 (2009), 425
[Fierz]	Fierz et al., Theoretical and Experimental Evaluation of a Portable Electrostatic TEM Sampler, Aerosol Science and Technology 41 (2007), 520
[Fissan]	Optimisation of a Thermophoretic Personal Sampler for Nano-particle Exposure Studies, J. of Nanoparticle Re-

- search 11 (2009), 1611
- [Göhler] Göhler D, Stintz M, Vorbau M, Hillemann L: Characterization of Nanoparticle Release from Surface Coatings by the Simulation of a Sanding Process. *Ann Occup Hyg* 54 (2010), 615
- [Heinemann] Guidance for Handling and Use of Nanomaterials at the Workplace, *Hum. Exp. Toxicol.* (2009) 28, 407
- [ICCA] International Council of Chemical Associations (ICCA), Regulatory Definition of Nanomaterials, 2010
- [IFA 1] IFA Internet portal:
http://www.dguv.de/inhalt/praevention/thema_a_z/nano/PositionspapierNanoenglisch-pdf, May 2010
- [IFA 2] Institute for Occupational Safety and Health of the DGUV (IFA), Criteria for Assessment of the Effectiveness of Protective Measures, 2009
<http://www.dguv.de/ifa/en/fac/nanopartikel/beurteilungsmaassstaebe/index.jsp>
- [ISO 1] ISO TS 27687:2008, Nanotechnologies - Terminology and Definitions for Nano-objects - Nanoparticle, Nanofibre and Nanoplate
ISO/NP TS 80004-2:2011 Nanotechnologies - Vocabulary - Part 2: Nano-objects: Nanoparticle, Nanofibre and Nanoplate, revision
- [ISO 2] ISO WD 80004-4, Nanotechnologies - Vocabulary, Part 4: Terminology and Definitions for Nanostructured Materials, in progress
- [ISO 3] ISO/WD 27891:2011, Aerosol Particle Number Concentration - Calibration of Condensation Particle Number Counters, in progress
- [ISO 4] ISO/DIS 12025:2010, Nanomaterials - Quantification of Nano-object Release from Powders by Generation of Aerosols, in progress
- [JRC] Joint Research Center (JRC), JRC Reference Report Considerations on a Definition of Nanomaterial for Regulatory

- Purposes, EUR 24403 EN, 2010
- [Koch] Koch et al., J. Aerosol Sci., 39 (2008), 150
- [Koponen] Koponen IK, Jensen KA, Schneider T: Comparison of Dust Released from Sanding Conventional and Nanoparticle-Doped Wall and Wood Coatings. J Expo Sci Env Epid 2010:, 1
- [Kuhlbusch 1] Kuhlbusch et al., Number Size Distribution, Mass Concentration and Particle Composition of PM₁, PM_{2,5} and PM₁₀ in bag Filling Areas of Carbon Black Production, J. Occup Env. Hyg. 1 (2004) 660
- [Kuhlbusch 2] Kuhlbusch et al., Particle Characteristics in the Reactor and Pelletizing Areas of Carbon Black Production, J. Occup Env. Hyg. 3 (2006) 558
- [Kuhlbusch 3] Kuhlbusch et al. Nanoparticle Exposure at Nanotechnology Workplaces: A Review, Particle and Fibre Toxicology, submitted
- [Mattenklott] Mattenklott et al., Stäube an Arbeitsplätzen und in der Umwelt - Vergleich der Begriffsbestimmungen, Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 69 (2009), 127
- [Methner] Methner et al., Nanoparticle Emission Assessment Technique (NEAT) for the Identification and Measurement of Potential Inhalation Exposure to Engineered Nanomaterials, J. Occup. Env. Hyg. 7 (2010) 127
- [NANOCARE] NANOCARE, SAA APM 03, Berichterstellung über die Messungen von luftgetragenen nano- und ultrafeinen Objekten an Arbeitsplätzen im Rahmen von NanoCare, 2008
- [Nanocyl] Nanocyl, Responsible Care and Nanomaterials Case Study Nanocyl, Presentation at European Responsible Care Conference, Prague, October 2009
- [NANOSH] Brouwer, Journal of Nanoparticle Research (2009) 11, 1867-1881
- [NANOTRANSPORT] EU-Project NANOTRANSPORT, Behaviour of Aerosols Released to Ambient Air from Nanoparticle Manufacturing - A Prenormative Study, 2008

- [NIOSH 1] National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) Current Intelligence Bulletin: Occupational Exposure to Carbon Nanotubes and Nanofibres, 2010 (draft under public consultation)
- [NIOSH 2] National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH), NIOSH Current Intelligence Bulletin: Evaluation of Health Hazard and Recommendations for Occupational Exposure to Titanium dioxide, 2005
- [NIOSH 3] NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th Edition, Method 5040, Diesel Particulate Matter (as Elemental Carbon), 2003
- [OECD 1] Organization for Economic Co-operation and Development (OECD), Joint Meeting of the Chemicals Committee and the Working Party on Chemicals, Pesticides and Biotechnology, Preliminary Review of OECD Test Guidelines for their Applicability to Manufactured Nanomaterials, ENV/JM/MONO(2009) 21
[http://www.oecd.org/officialdocuments/displaydocumentpdf/?co_te=env/jm/mono\(2009\)21&doclanguage=en](http://www.oecd.org/officialdocuments/displaydocumentpdf/?co_te=env/jm/mono(2009)21&doclanguage=en)
- [OECD 2] OECD Environment, Health and Safety Publications Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials, No. 11, Emission Assessment for the Identification of Sources and Release of Airborne Manufactured Nanomaterials in the Workplace: Compilation of Existing Guidance, ENV/JM/MONO (2009) 16
- [OECD 3] Organization for Economic Co-operation and Development (OECD), Working Party for Manufactured Nanomaterials, List of Manufactured Nanomaterials and List of Endpoints for Phase One of the OECD Testing Programme, ENV/JM/MONO (2008)13/REV, 2008
- [Pauluhn 1] Pauluhn, Poorly Soluble Particulates: Searching for a Unifying Denominator for Nanoparticles and Fine Particles for DNEL Estimation, Toxicology, (2011) Toxicology 279(1-3), 176-88

- [Pauluhn 2] Pauluhn, Multi-walled Carbon Nanotubes (Baytubes[®]): Approach for Derivation of Occupational Exposure Limit, Regul. Toxicol. Pharmacol. (2010) 57, 1, 78-89
- [Pelzer] Pelzer et al., Geräte zur Messung der Anzahlkonzentration von Nanopartikeln, Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 70 (2010) 469
- [SCENIHR] Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR), 2010, Scientific Basis for the Definition of the Term Nanomaterial, 2010
- [Schulte] Schulte *et al.*, Occupational Exposure Limits to Nanomaterials: State of the Art, J. Nanopart. Res. (2010) 12:1971
- [Sundermann] Sundermann et al., A Handheld Electrostatic Precipitator for Sampling Airborne Particles and Nanoparticles, Aerosol Science and Technology 44 (2010) 417
- [TNO] TNO/PEROSH/IFA Workshop, Nano Measurement Strategy and Database, in Driebergen-Zeist, Netherlands, 2010
- [TRGS 402] Technische Regel für Gefahrstoffe "Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition", 2010
<http://www.baua.de/de/Themen-vo-A-bis-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS-402.html>
- [US Labor] United States Department of Labor, Dust Control Handbook for Minerals Processing, Chapter 1: Dust and Its Control
<http://www.osha.gov/SLTC/silicacrystalline/dust/chapter1.html>
- [VCI 1] German Chemical Industry Association (VCI), VCI Position on the Definition of the Term Nanomaterial for Use in Regulations Laying Down Provisions on Substances, Frankfurt, 2010
- [VCI 2] German Chemical Industry Association (VCI), Responsible Production and Use, Frankfurt, 2008
- [Wen] Wen et al., Thermophoretic Sampler and its Application in

Ultrafine Particle Collection, Aerosol Science and Technology 41 (2007) 624

Deutschland, Februar 2012

