

Full paper

NanoNextNL: Meetstrategie voor het meten van nanomaterialen op de werkplek

Eelco Kuijpers¹, Cindy Bekker^{1,3}, Pieter van Broekhuizen², Roel Vermeulen³, Jan van de Wiel⁴, Erik Tielemans¹, Wouter Fransman¹

Samenvatting

Naast voordelen van nanomaterialen voor de samenleving, richten discussies zich op de potentiële gezondheidsrisico's. Het ontbreekt aan een geharmoniseerde meetstrategie voor de beoordeling van inhalatoire blootstelling aan nano-objecten, aggregaten en agglomeraten (NOAA) op de werkplek. Dit artikel beschrijft een trapsgewijze meetstrategie, welke is ontwikkeld en wordt toegepast in het NanoNextNL project. Arbeidshygiënisten worden praktische handvatten geboden bij de uitvoering van blootstellingsbeoordelingen. Het stappenplan bevat de volgende onderdelen:

Stap 1: Inventarisatie of er sprake is van potentiële blootstelling aan NOAA. Geadviseerd wordt gebruik te maken van het Nanocentre, een RI&E vragenlijst of een control banding tool (risico prioriteringstool).

Stap 2: Bepaling en beoordeling van blootstellingsniveaus voor werknemers. Centraal staat de karakterisering van de blootstelling, de bepaling van de achtergrondconcentratie en de bepaling van de persoonlijke blootstelling gedurende de activiteit.

Stap 3: Herbeoordeling voor de bepaling van variabiliteit in blootstelling (N=2) bij stap 2 beoordeling met PCR > 0.1. Tevens is herhaalde blootstellingsbepaling wenselijk om het effect van de beheersmaatregel(en) op de werkplek te testen.

Inleiding

Nanotechnologie heeft de afgelopen jaren een vogelvlucht genomen, resulterend in vele nieuwe mogelijkheden voor de samenleving. Chemische stoffen met afmetingen binnen de nanoschaal krijgen vaak andere en nieuwe eigenschappen (bv. mechanisch, optisch, elektrisch, magnetisch), in vergelijking met dezelfde materialen in grotere afmetingen waardoor nieuwe toepassingsmogelijkheden ontstaan. Met behulp van na-

Summary

Besides the benefits of nanomaterials for society, concerns have been raised about potential health risks. At date, a harmonized measurement strategy is missing for occupational exposure assessment of nano-objects, agglomerates, and aggregates (NOAA). This article describes a tiered approach for exposure via inhalation, developed and applied in the NanoNextNL project. Practical guidelines are included for occupational hygienists. The measurement strategy includes the following tiers:

Tier 1: Determine the potential for exposure to NOAA. The use of Nanocentre, a risk inventory and evaluation questionnaire or a control banding tool is described.

Tier 2: Determine and assess the occupational exposure levels. Necessary elements of this assessment are characterization of personal exposure, assessment of the background concentration and assessment of the exposure during the activity.

Tier 3: Determine the variability in exposure (N=2) for tier 2 assessment with PCR > 0.1. In addition, it would be beneficial to test the effect of control measures.

nomaterialen^{5,6}, kunnen innovatieve producten worden gemaakt met aantrekkelijke eigenschappen. Echter, de huidige discussies richten zich niet alleen op de voordelen van nanotechnologie. De potentiële gezondheidsrisico's staan volop in de aandacht, waarbij vooral aandacht is voor risico's als gevolg van inademing van nanodeeltjes, hetzij in ongebonden toestand of als aggregaat of agglomeraat (NOAA)⁷. Meerdere toxicologische studies tonen

¹ TNO - Zeist, Nederland. Contactgegevens: eelco.kuijpers@tno.nl, +31 88 866 07 83

² IVAM UvA bv - Nanotechnology and Chemical Risks, Amsterdam, Nederland

³ IRAS - Environmental Epidemiology, Utrecht, Nederland

⁴ Philips - Environment & Safety, Eindhoven, Nederland

⁵ De Europese commissie definieert nanomaterialen als een natuurlijk, incidenteel of geproduceerd materiaal dat uit deeltjes bestaat, in ongebonden toestand of als een aggregaat of agglomeraat en waarvan minstens 50% van de deeltjes in de gekwantificeerde grootteverdeling één of meer externe dimensies bezitten binnen het bereik van 1 nm tot 100 nm (EC, 2011).

⁶ Geproduceerde (synthetische) nanomaterialen worden in het vervolg van dit artikel aangeduid als nanomaterialen.

⁷ Nano-objecten, agglomerates en aggregates (NOAA) volgens de ISO terminologie.

gezondheidsrisico's aan, als gevolg van blootstelling aan vrije (niet gebonden), slecht afbreekbare NOAA (Nemmar et al., 2001; Oberdörster et al., 2004; Elder et al., 2006; Barillet et al., 2010). Het geschatte aantal werknemers in Nederland dat potentieel wordt blootgesteld aan NOAA is 3000 (Bekker et al., 2013, resultaten van onderzoeken in 2011 en 2012). Wereldwijd betreft het naar schatting 400.000 werknemers (Roco, 2010).

Wetenschappelijke kennis over de relatie tussen blootstelling aan NOAA en (humane) gezondheidseffecten is nog gering, resulterend in een beperkt aantal gezondheidkundig onderbouwde grenswaarden (titaniumdioxide 0.3 mg/m³ (NIOSH, 2011), koolstofnanobuisjes 1 µg/m³ (NIOSH, 2013).

In 2012 zijn de voorlopige nanoreferentiewaarden (NRV's – Nano Reference Values) geïntroduceerd door het RIVM een aangepast door de Sociaal Economische Raad (SER, 2012). De SER beveelt aan de NRV's te hanteren als pragmatische richtwaarden, uitgaande van het voorzorgsprincipe en de arbeidshygiënische strategie voor blootstelling beperkende maatregelen, totdat er voldoende kennis is om gezondheidkundig onderbouwde grenswaarden vast te stellen voor NOAA.

De bepaling van blootstelling aan NOAA kent echter enkele uitdagingen. Het gebrek aan een eenduidige meetmethode, maakt het lastig om de uitkomsten van meetstudies met verschillende meetstrategieën onderling met elkaar te vergelijken (O'Shaughnessy, 2013). Dit dilemma is onderkend en in dit verband lopen er momenteel een aantal internationale projecten die zich richten op harmonisatie van de meetstrategie (Brouwer et al., 2012), o.a. binnen de OECD⁸ en CEN⁹. Het "Nano Exposure and Contextual Information Database" (NECID) project richt zich op een uniforme manier van blootstellingsdata verzameling en opslag door het ontwikkelen van een database. Ook het Nederlandse project NanoNextNL werkt aan de harmonisering van de blootstellingsmeetstrategie van NOAA.

Het NanoNextNL project betreft een consortium van ruim honderd bedrijven, universiteiten, kennisinstellingen en universitair medische centra met aandacht voor micro- en nanotechnologie (www.nanonextnl.nl). In één van de werkpakketten staat de blootstelling van werknemers en consumenten aan NOAA centraal en is het uiteindelijke doel om te komen tot een eenduidige meetstrategie. Belangrijk onderdeel vormt de ontwikkeling van praktische richtlijnen voor het meten van blootstelling aan NOAA op de werkvloer en het vergelijken van deze resultaten met de voorlopige NRV's.

Dit artikel beschrijft de meetstrategie zoals die is ontwikkeld en toegepast binnen het NanoNextNL project. Een meetstrategie wordt voorgesteld om de beroepsmatige blootstelling aan NOAA te bepalen, welke

bruikbaar is voor verschillende doelstellingen (risico analyse, modellering, benchmarking, epidemiologisch onderzoek). De toepassing van een uitgebreide meetstrategie is een kostbare aangelegenheid. Daarnaast is vaak de kennis nodig van experts om te komen tot een gedetailleerde analyse. Daarom worden ook in dit artikel praktische handvatten voor arbeidshygiënisten geboden, bij het (voor een deel) zelf uitvoeren van een blootstellingsbeoordeling. De volgende trapsgewijze aanpak wordt binnen het NanoNextNL project voorgesteld voor de beoordeling van beroepsmatige blootstelling aan NOAA:

1. Stap 1: Inventarisatie of er sprake is van potentiële blootstelling aan NOAA.
2. Stap 2: Bepaling en beoordeling van blootstellingsniveaus voor werknemers.
3. Stap 3: Herbeoordeling voor de bepaling van variabiliteit in blootstelling. Bij het advies tot blootstellingsreductie na stap 2, is een herhaalde blootstellingsbepaling wenselijk om het effect van de beheersmaatregel(en) op de werkplek te testen.

Deze aanpak wordt in dit artikel verder toegelicht en geïllustreerd aan de hand van een voorbeeld uit de praktijk.

Meetstrategie voor het meten van NOAA op de werkplek

In de introductie van dit artikel is een trapsgewijze aanpak voorgesteld met drie verschillende detailniveaus voor beoordelen van blootstelling aan NOAA op de werkplek. In het vervolg worden de verschillende stappen in meer detail besproken zoals uitgevoerd binnen het NanoNextNL project. Arbeidshygiënisten worden praktisch geadviseerd met betrekking tot de toepassing van deze aanpak.

Stap 1: Inventarisatie of er sprake is van potentiële blootstelling aan NOAA

In 2010 en 2011 heeft onderzoek plaatsgevonden, dat resulteerde in een overzicht van Nederlandse bedrijven die werken met nanomaterialen waarbij werknemers potentieel (kunnen) worden blootgesteld aan NOAA bij de productie of toepassing van nanomateriaal in nanoproducten (Bekker et al., 2013). De inventarisatie betrof de gebruikte nanomaterialen, de uitgevoerde activiteiten met deze materialen en de reeds aanwezige blootstelling beperkende maatregelen (Stap 1). In een aantal bedrijven met een potentiële blootstelling voor de werknemer(s) aan NOAA, zijn in het kader van het NanoNextNL project blootstellingsmetingen uitgevoerd (Stap 2).

Arbeidshygiënisten wordt geadviseerd gebruik te maken van hulpmiddelen die de inventarisatie van potentiële blootstelling aan NOAA vergemakkelijken. De website www.nanocentre.nl en een bijbehorende quickscan "Werk ik met Nanomaterialen" identificeert potentiële werkplekken waar blootstelling aan NOAA kan plaatsvinden. Bij het invullen van deze quickscan wordt per pro-

⁸ OECD WPMN SG8 project.

⁹ CEN prenormative research project

duct gebruik gemaakt van het veiligheidsinformatieblad, mogelijke (additionele) informatie van de leverancier, informatie over eventuele nanospecifieke functionaliteiten die horen bij het product en mogelijk beschikbare informatie uit testen ter bepaling van de aanwezigheid van nanomaterialen. Een meer gedetailleerde risico-beoordeling kan worden uitgevoerd met verschillende hulpmiddelen:

- Zo is een nanospecifieke RI&E ontwikkeld, die verder wordt gevalideerd binnen het NanoNextNL project (bijlage 1: RI&E vragenlijst) (van de Wiel, 2010). Voor de risico-evaluatie van deze RI&E vragenlijst wordt de ernst en waarschijnlijkheid van de potentiële blootstelling beoordeeld aan de hand van de Control Banding Nanotool die enkel geschikt is voor R&D activiteiten (Zalk et al., 2009).
- Een meer gedetailleerde risicoprioritering kan ook worden uitgevoerd met Stoffenmanager Nano (www.nano.stoffenmanager.nl); een kwalitatieve beoordeling van gezondheidsrisico's bij blootstelling aan NOAA (Duuren-Stuurman et al., 2012).
- Ook kan gebruik worden gemaakt van de praktische handreiking van werkgevers en werknemers: "Handreiking veilig werken met nanomaterialen en -producten" (FNV et al., 2012).
- Internationaal zijn er meerdere control banding hulpmiddelen (risico prioriteringstool) voor de beoordeling van blootstelling aan NOAA op de werkplek. Brouwer (2012) heeft zes nationale en internationale control banding instrumenten besproken.

Mocht uit deze eerste inventarisatie blijken dat werknemers potentieel worden blootgesteld aan NOAA, dan wordt aangeraden te starten met stap 2. Ook kan het bedrijf er voor kiezen om het proces te vervangen of blootstelling volledig te beheersen.

Stap 2: Bepaling en beoordeling van blootstellingsniveaus

Wanneer uit de inventarisatie blijkt dat blootstelling aan NOAA niet uit te sluiten is, verdient het aanbeveling persoonlijke blootstellingsmetingen uit te voeren. De meetmethoden kunnen op basis van de gegenereerde data worden ingedeeld in vier categorieën, namelijk:

1. Deeltjesgrootte specifiek voor een deel van de meetperiode (size resolved, time resolved)
2. Deeltjesgrootte specifiek voor de totale meetperiode (size resolved, time integrated)
3. Deeltjesgrootte geïntegreerd voor een deel van de meetperiode (size integrated time resolved)
4. Deeltjesgrootte geïntegreerd voor de totale meetperiode (size integrated, time integrated) (Kuhlbusch et al., 2011).

Bijlage 2 beschrijft in detail verschillende meetmethoden die kunnen worden ingezet om potentiële blootstelling in kaart te brengen. Meetapparatuur waarmee metingen volgens de eerste categorie kunnen worden uitgevoerd

zijn de Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), de Fast Mobility Particle Sizer (FMPS), de Engine Exhaust Particle Sizer (EEPS), de Electrical Low Pressure Impactor (ELPI), de NanoID NPS500, de Optical Particle Sizer (OPS), de Laser Aerosol Spectrometer (LAS) en de Aerodynamic Particle Sizer (APS). Deze instrumenten geven tijd-specifieke informatie over de deeltjesaantallen en de bijbehorende grootte van de deeltjes. De tweede categorie betreft de Low Pressure Cascade Impactor, de Micro Orifice Uniform Deposit Impactor (Moudi) en de Wide Range Aerosol System (WRAS). Deze meetmethoden doen een uitspraak over de massa van deeltjes in verschillende deeltjesgrootte categorieën voor de gehele meting. Daarnaast kunnen verdere chemische analyse en karakterisering plaatsvinden op de verzamelde filters met deze meetinstrumenten. De derde categorie instrumenten zijn de Condensation Particle Counter (CPC), de DiSCMini, de NanoTracer, de Nanoparticle Surface Area Monitor (NSAM), de LQ1-DC, de Dusttrak en de Aerosol photometer. Deze meetmethoden maken geen onderscheid in deeltjesgrootte en doen een tijd specifieke uitspraak over de deeltjesaantallen, de massa of het deeltjesoppervlak. Categorie vier betreft de Electrostatic Precipitator (ESP), de Thermal Precipitator (TP) en het afvangen van deeltjes volgens bepaalde conventies (bijvoorbeeld PM10, PM2.5, inhaleerbare- en longtoegankelijke fractie etc). Deze meetmethoden kunnen binnen het bereik geen onderscheid maken in deeltjesgrootte verdeling en resulteren in data voor de gehele meetperiode. Een uitspraak kan worden gedaan over de massa, de morfologie, of de chemische samenstelling.

In eerder onderzoek zijn een aantal aanbevelingen gedaan betreffende het meten van blootstellingsniveaus op de werkplek. Meerdere meeteenheden (massa, deeltjes aantallen, deeltjesgrootteverdeling, oppervlakte van de deeltjes) dienen te worden bemeaten, geanalyseerd en gerapporteerd volgens dezelfde methode, waarbij contextuele informatie (aanwezige beheersmaatregelen, inhoud ruimte etc.) dient te worden besproken (Brouwer et al., 2012). Belangrijke onderdelen in de blootstellingregistratie zijn:

1. Potentiële secundaire bronnen in kaart brengen en eventueel bijbehorende blootstelling bepalen,
2. karakterisering van de blootstelling en kwantitatieve metingen per bemeaten activiteit,
3. contextuele informatie verzamelen,
4. informatie over activiteit registreren en
5. alle informatie opnemen in blootstelling registratie systemen (Riediker et al., 2012).

De meetstrategie die wordt toegepast bij blootstellingsmetingen in het kader van het NanoNextNL project betreft onder meer de registratie van de blootstelling als gevolg van specifieke activiteiten met nanomaterialen. De blootstelling wordt als volgt gekarakteriseerd: de werknemer wordt uitgerust met een bemonsteringspomp die lucht aanzuigt met flow van 1L/min. Een IOM

bemonsteringskop filtert de inhaleerbare fractie met een Nikkel-gecoat filter. Dezelfde bemonsteringsmethode wordt stationair toegepast, voorafgaand aan de activiteit, om de aanwezige deeltjes in de lucht te karakteriseren die niet worden veroorzaakt door de activiteit (achtergrond). Wanneer de achtergrond gedurende de meting variabel is, bijvoorbeeld bij buitenmetingen, wordt gekozen voor een achtergrondmeting tijdens de activiteit op enkele meters afstand van de activiteit. Hierbij geldt als criterium dat de meetlocatie een afspiegeling moet zijn van locatie waar de activiteit plaats vindt zonder dat de activiteit de achtergrondmeting beïnvloedt. Achtergrondmetingen ten behoeve van karakterisering zijn essentieel omdat de huidige kwantitatieve direct registrerende instrumenten geen onderscheid maken tussen NOAA gegenereerd door de activiteit en nanodeeltjes van een andere bron (bijvoorbeeld process-generated nanoparticles zoals roetdeeltjes). De duur van een achtergrond luchtmeting bedraagt circa 45 minuten. Beide verzamelde filters worden vervolgens geanalyseerd met behulp van Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) en Scanning Electron Microscopy (SEM). Hierbij wordt het type deeltje, de morfologie van de deeltjes, de deeltjesgrootte en de agglomeratie/aggregatie status van de deeltjes bepaald.

Gelijktijdig aan de luchtmetingen voor karakterisering, worden metingen uitgevoerd ter bepaling van de concentraties in de achtergrond (voorafgaand aan een activiteit) en de concentratie in de persoonlijke ademzone (tijdens een activiteit). Metingen worden verricht met de NanoTracer (10 – 300 nm) om een uitspraak te kunnen doen over het aantal deeltjes en hun gemiddelde diameter en met de NanoID NPS500 (5 - 500 nm) om de deeltjesgrootte verdeling te bepalen (Marra, 2011; Steer et al., 2012). De NanoTracer wordt bevestigd in de ademzone van de werknemer om de persoonlijke blootstelling te bepalen. Gedurende de achtergrondmeting wordt de NanoTracer circa 45 minuten stationair gebruikt in de ruimte, resulterend in een rekenkundig gemiddelde achtergrondconcentratie. Tijdens de activiteit wordt een tweede NanoTracer gebruikt om concentraties in de far-field (afstand circa 3,5 meter) te meten gedurende de activiteit. De far-field meting richt zich op blootstelling voor omstanders/overige werknemers. De NanoID NPS500 is vanwege omvang en gewicht niet geschikt om persoonlijke metingen te verrichten. Zowel tijdens de achtergrondmeting als gedurende de activiteit wordt de deeltjesgrootteverdeling stationair geregistreerd in de nabijheid (< 1 meter) van de werknemer. De deeltjesgrootteverdeling geeft inzicht of werknemers worden blootgesteld aan primaire nanodeeltjes of aan agglomeraten/aggregaten. Deze informatie geeft inzicht in hoe diep de deeltjes in de longen doordringen.

Gedurende de metingen wordt een gedetailleerde tijd/activiteit registratie bijgehouden en worden foto's en/of video's gemaakt (indien toegestaan), ter ondersteuning van de analyse van de data. Verder wordt contextuele

informatie verzameld over de werkplek (o.a. ventilatie, beheersmaatregelen, activiteit omschrijving en frequentie van handeling, persoonlijke bescherming, ruimte en mogelijke overige bronnen van nanodeeltjes) en worden metingen verricht om de klimaatomstandigheden op de plek van activiteit te beschrijven (temperatuur, luchtvochtigheid en eventueel windsnelheid).

De gemeten deeltjesconcentratie met de NanoTracer wordt na correctie met de achtergrondconcentratie omgerekend naar een 8-uur tijd gewogen gemiddelde (8-uur TGG) concentratie. Voor het uitvoeren van een eventuele (kwantitatieve) risicobeoordeling kan deze waarde (na omrekening) vergeleken worden met de tot nog toe beperkt aanwezige gezondheidskundig onderbouwde grenswaarden (bijvoorbeeld: titaniumdioxide 0.3 mg/m³ (NIOSH, 2011), koolstofnanobuisjes 1 µg/m³ (NIOSH, 2013)). Indien geen gezondheidskundige grenswaarde beschikbaar is (begin 2014 enkel voor TiO₂), kan gebruik worden gemaakt van de in 2012 door de Sociaal Economische Raad (SER, 2012) geïntroduceerde voorlopige nanoreferentiewaarden (NRV's – Nano Reference Values). De SER beveelt aan de NRV's als beleidsinstrument te hanteren en als pragmatische richtwaarden, totdat er voldoende kennis is om specifieke gezondheidskundige grenswaarden vast te stellen voor NOAA. In dit artikel dient de arbeidshygiënische strategie als basis voor de selectie van beheersmaatregelen. Gebruik gemaakt kan worden van de eerder genoemde "Handreiking veilig werken met nanomaterialen en -producten", welke beheersmaatregelen bevat en gerangschikt volgens de arbeidshygiënische strategie (FNV et al., 2012). Omdat blootstelling aan NOAA zich vaak kenmerkt door kortdurende, relatief hoge blootstelling, wordt bij kortdurende activiteiten getoetst aan een 15-minuten TGG concentratie en vergeleken met de NRV voor piekconcentraties. Overeenkomstig met de vuistregel die de Nederlandse inspectie SZW hanteert voor een piekblootstelling aan chemische stoffen geldt: $NRV_{15min-TGG} = 2 \times NRV_{8uur-TGG}$. De Precaution Characterization Ratio (PCR) wordt vastgesteld door de gemeten concentratie te delen door de gezondheidskundige grenswaarde (of NRV) en verder gebruikt bij de interpretatie van de resultaten. Een PCR > 1 betekent dat de concentratie gemeten op de werkplek de grenswaarde overstijgt. Dit resultaat geeft de noodzaak aan van verdere karakterisering van de nanodeeltjes en geeft aanleiding tot het nemen van risico beperkende maatregelen (Broekhuizen et al., 2012; zie bijlage 3). Voor het toepassen van beheersmaatregelen dient de arbeidshygiënische strategie te worden toegepast, die een hiërarchie van beheersmaatregelen aangeeft.

Arbeidshygiënist worden aanbevolen volgens dezelfde meetmethode blootstellingsmetingen uit te voeren of te laten uitvoeren en op een uniforme wijze op te slaan, zodat toekomstig vergelijken en eventueel uitwisselen van meetresultaten mogelijk wordt (Brouwer et al., 2012a). Blootstellingresultaten karakteriseren zich door grote

dag-tot-dag variaties (bijvoorbeeld in luchtvochtigheid en temperatuur) en de variatie in het uitvoeren van activiteit tussen de verschillende werknemers. Daarom kan een enkele meting niet als algemeen representatief worden beschouwd voor blootstelling aan NOAA per activiteit. Het verdient aanbeveling herhaalde metingen uit te voeren om de variatie in blootstelling te onderzoeken. Wanneer op basis van herhaalde metingen in stap 2 wordt geadviseerd tot het toepassen van beheersmaatregelen, kan in stap 3 tevens de effectiviteit van deze maatregel op de werkplek worden beoordeeld.

Stap 3: Herbeoordeling van de blootstelling.

De herbeoordeling van de blootstelling gebeurt volgens dezelfde methode als is beschreven voor stap 2. Wanneer bij de eerste metingen een persoonlijke blootstelling wordt vastgesteld ($PCR > 0.1$), verdient het aanbeveling twee herhaalde metingen uit te voeren en de gemiddelde waarde te toetsen aan de NRV. Bij de beoordeling van het effect van de geadviseerde beheersmaatregel(en) op de werkplek worden uitkomsten vergeleken met eerste resultaten. Een herhaalde overschrijding van de grenswaarde betekent opnieuw de noodzaak van extra beheersmaatregelen om de blootstelling voor werknemers aan NOAA verder te reduceren.

De meetstrategie in de praktijk

Het nu volgende voorbeeld is een uitgebreid werkplekonderzoek wat is uitgevoerd in het kader van het NanoNextNL project. In 2010 en 2011 is bij Nederlandse bedrijven geïdentificeerd waar werknemers potentieel worden blootgesteld aan NOAA (Bekker et al., 2013). Uit dit onderzoek blijkt dat in de elektronica-industrie gebruik wordt gemaakt van aluminiumoxide, volgens het veiligheidsinformatieblad een zeer fijn poeder met een primaire deeltjesgrootte van 13 nm.

Beschrijving van de werkplek

De werkzaamheden die worden uitgevoerd met aluminiumoxide zijn het mechanisch doseren van in totaal 20 kilogram (2 zakken van 10 kilogram) aluminiumoxidepoeder in oplosmiddel, met behulp van een vacuümzuiger in een gesloten container. Tijdens het doseren wordt het poeder in de container mechanisch gemengd met het oplosmiddel. Gebruikelijk is één werknemer aanwezig in de ruimte (inhoud ruimte: 150 m³). De activiteit duurt circa 15 minuten. De werknemer is tijdens zijn werkzaamheden uitgerust met een overall, gehoorbescherming, hand- en veiligheidsschoenen en adembescherming voorzien van een P3 filter (Figuur 1). In de praktijk doseert de werknemer gemiddeld eens in de 14 dagen 20 kilogram aluminiumoxidepoeder. Tijdens de activiteit is er zowel algemene ventilatie als lokale (punt) afzuiging aanwezig.



Figuur 1 Het mechanisch doseren van aluminiumoxide. In de rechter borstzak van de werknemer is de NanoTracer geplaatst. Op de rug van de werknemer is de Buck bemonsteringspomp zichtbaar, verbonden met een IOM bemonsteringskop die is geplaatst in de ademzone van de werknemer. De NanoID NPS500 (niet zichtbaar) is geplaatst binnen 1 meter van de activiteit.

Stap 1: Inventarisatie of er potentieel blootstelling aan NOAA plaats vindt

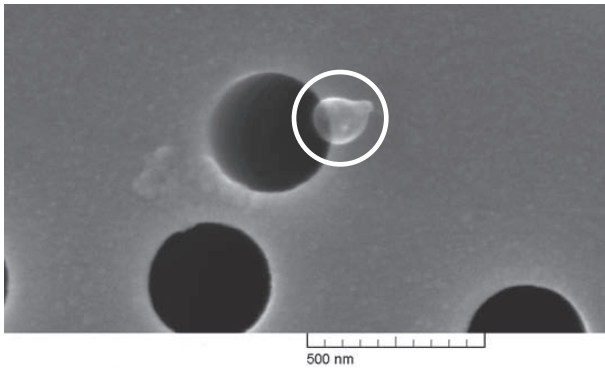
Gebruikmaking van de Nanocentre quickscan “Werk ik met Nanomaterialen” en Stoffenmanager Nano 1.0 leert dat er mogelijk sprake is van blootstelling aan NOAA (Bijlage 4). In het kader van het NanoNextNL project zijn op deze werkplek herhaalde metingen uitgevoerd (Stap 2 en 3).

Stap 2 en Stap 3: Herhaalde bepaling van persoonlijke blootstellingsniveaus

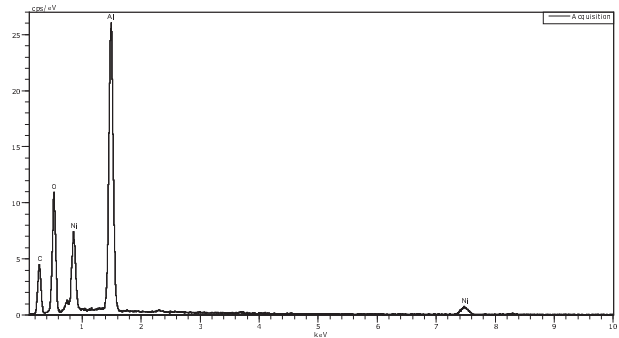
Twee herhaalde blootstellingsmetingen zijn uitgevoerd volgens de eerder beschreven meetstrategie. Deeltjes aantallen zijn geregistreerd met twee NanoTracers voor en tijdens de activiteit, in de ademzone van de werknemer en far-field (circa 3,5 meter van de activiteit vandaan). Blootstelling werd stationair kwalitatief bepaald voorafgaand aan de activiteit (achtergrondconcentratie) en persoonlijk bepaald tijdens de activiteit, door het beladen van Nikkel-gecoate filters. De NanoID NPS500 werd gebruikt om de deeltjesgrootte verdeling te bepalen voorafgaand aan de activiteit en tijdens de activiteit, op de plek nabij de activiteit. Aanvullend is contextuele informatie verzameld, is een gedetailleerde tijd/activiteit registratie bijgehouden, zijn foto's en een video gemaakt en is informatie verzameld over de klimaatomstandigheden.

Karakterisering blootstelling

Tijdens het doseren van aluminiumoxide poeder werden voornamelijk kleine agglomeraten en aggregaten gemeten met een grootte variërend van 50 nm tot circa



Figuur 2 SEM afbeelding van aluminiumoxide cluster. De zwarte gaten zijn poriën van het filter waardoor lucht gezogen wordt.



Figuur 3 EDX-spectrum van een groot agglomeraat/aggregaat aluminiumoxide deeltjes. Op het filter worden de volgende elementen gevonden: koolstof, zuurstof, nikkel (afkomstig van het filter zelf) en aluminium.

10 μm met een gemiddelde grootte van 350 nm (Figuur 2 en Figuur 3). De primaire deeltjes worden niet als losse deeltjes aangetroffen.

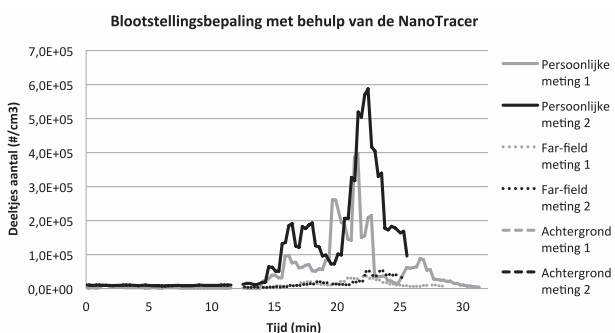
De gemiddelde blootstelling gedurende de activiteit (respectievelijk 14:45 minuten en 12 minuten) was verhoogd t.o.v. de achtergrond en de far-field concentratie en was (gecorrigeerd voor de achtergrond) tijdens de eerste meting 8.6×10^4 deeltjes / cm^3 en tijdens de tweede meting 1.9×10^5 deeltjes / cm^3 (Figuur 4).

De NanoID NPS500 is ingezet tijdens de laatste meting. Uit de resultaten blijkt dat gedurende de activiteit een toename is geregistreerd van de deeltjes met een diameter van 20 - 300 nm en een afname van de deeltjes < 20 nm (Figuur 5). De geanalyseerde filters geven reden om aan te nemen dat de toename van deeltjes met een diameter van 20 - 300 nm kan worden verklaard door een toename van het aantal aluminiumoxide deeltjes.

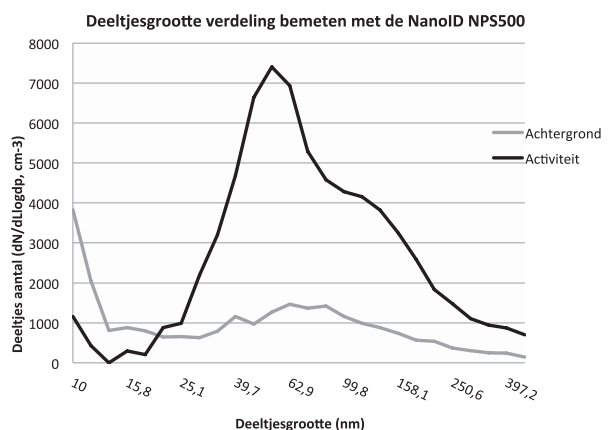
Toetsing aan de grenswaarde

Op basis van deeltjesconcentraties in de inademingslucht tijdens de activiteit (na correctie voor het aantal deeltjes in de achtergrond) zijn PCR waarden berekend.

Omdat momenteel geen nano-specifieke gezondheidskundige grenswaarde voor aluminiumoxide beschikbaar is, is de NRV gebruikt die voor aluminiumoxide is vastgesteld op 40.000 \#/cm^3 (SER, 2012; Broekhuizen et al., 2012). Het waarschuwingsniveau voor kortdurende blootstelling ($2 \times \text{NRV}$, 15 minuten) aan aluminiumoxide wordt tijdens beide metingen overschreden (PCR = $84.860 \text{ \#/cm}^3 / 80.000 \text{ \#/cm}^3$ ($2 \times \text{NRV}$) = 1,06 in meting 1, PCR $154.390 \text{ \#/cm}^3 / 80.000 \text{ \#/cm}^3$ ($2 \times \text{NRV}$) = 1,93 in meting 2). De gemeten concentraties zijn representatief voor de deeltjesconcentratie buiten de persoonlijke beschermingsmiddelen. Echter, de werknemer was tijdens het doseren uitgerust met adembescherming (P3 filter). De effectiviteit van deze persoonlijke beschermingsmiddelen zou minimaal 6% voor meting 1 en 48% voor meting 2 moeten bedragen om de blootstellingwaarde te reduceren tot beneden de NRV waarde (dus met een PCR < 1). Het onderzoek van Rengasamy en Eimer in 2011 toont aan dat de gebruikte adembescherming deze bescherming zou kunnen bieden tegen blootstelling aan NOAA (effectiviteit P3 filter = 99.5%), maar dat de exacte effectiviteit van adembescherming afhankelijk is van het ademvolume en de aansluiting van het masker op het gezicht. Op basis van deze meetresultaten kan gecon-



Figuur 4 Geregistreeerde blootstelling van het mechanisch doseren van aluminiumoxide poeder, inclusief achtergrondmetingen, persoonlijke metingen en far-field metingen. Persoonlijke metingen zijn achtergrond gecorrigeerd.



Figuur 5 Geregistreeerde deeltjesgrootteverdeling van het mechanisch doseren van aluminiumoxide poeder, gedurende de activiteit en de achtergrond.

cludeerd worden dat kortdurend overschrijding van de NRV kan plaatsvinden en dat blootstellingsreductie moet worden gezocht in bron-, technische-, en organisatorische maatregelen.

Discussie en conclusie

Momenteel ontbreekt het aan een geharmoniseerde meetstrategie voor de blootstelling aan NOAA op de werkplek. Huidige meetresultaten zijn vaak lastig vergelijkbaar door gebruik van verschillende meetstrategieën. Arbeidshygiënisten missen praktische handvatten om invulling te geven aan een blootstellingsbeoordeling bij het creëren van een veilige werksituatie. Het stappenplan van het NanoNextNL project dat in dit artikel wordt beschreven geeft praktische aanbevelingen over hoe een blootstellingstudie uit te voeren, waarbij wordt gestart met een inventarisatie of blootstelling kan plaatsvinden (Stap 1) en alleen bij noodzaak wordt gekozen voor het bemeten van de persoonlijke blootstellingsniveaus (Stap 2 en 3) die eventueel toetsbaar zijn aan de beschikbare gezondheidkundige grenswaarden of (indien die niet aanwezig zijn) de in Nederland geadviseerde NRV's.

De voorgestelde meetstrategie in dit artikel beantwoordt aan internationaal voorgestelde aanbevelingen, zoals beschreven door Brouwer et al., in 2011 en Riediker et al., in 2012. De combinatie van een kwalitatieve meting voor karakterisering van NOAA in de lucht en metingen ter bepaling van de concentratie is noodzakelijk om aan te tonen dat eventuele blootstelling als gevolg van activiteit ook daadwerkelijk wordt veroorzaakt door het nanomateriaal. Achtergrondmetingen zijn vereist om uit te sluiten dat andere bronnen verantwoordelijk zijn voor de blootstelling die is gemeten gedurende de activiteit. Het verzamelen van contextuele informatie is essentieel in de interpretatie van de data en bij de vergelijking van verschillende blootstellingsmetingen.

Bij het schrijven van dit artikel zijn meerdere meetstrategieën bekend (Methner et al., 2010; BSI, 2010; NanoGem, 2012; Witschger et al., 2012 en Mc Garry et al. 2013). De meetstrategieën hebben overeenkomstig een getrapte aanpak en zijn verschillend in de gekozen methode per stadium en de bijbehorende beslissingscriteria. De ontwikkelde meetstrategie die wordt beschreven in dit artikel leidt tot resultaten die getoetst kunnen worden aan gezondheidkundige grenswaarden of aan actieniveaus (NRV's), zoals in Nederland wordt geadviseerd. Andere initiatieven maken geen gebruik van absolute waarden, maar hanteren een situationeel test criterium waarbij het niveau van achtergrondconcentratie de grenswaarden vaststellen (NanoGem, 2012; Mc Garry et al. 2013).

Lang niet alle arbeidshygiënisten beschikken over meetapparatuur die nodig is voor een volledige blootstellingsbeoordeling zoals beschreven is voor stap 2 en 3. Echter, arbeidshygiënisten worden in staat geacht, te

bepalen of er sprake is van potentiële blootstelling als gevolg van een specifiek uitgevoerde activiteit op de werkvloer. De voorselectie die hiermee plaatsvindt, is kostenbesparend voor de organisatie; geen onnodige blootstellingsmetingen en de eventuele aanschaf van dure meetinstrumenten en/of de inschakeling van experts voor de uitvoering van stap 2 en 3 vindt alleen plaats indien noodzakelijk.

De voorgestelde meetstrategie heeft een aantal beperkingen. Zo zijn de huidige meetinstrumenten veelal geschikt voor het meten van sferische (bolvormige) deeltjes. Wanneer in de aangezogen lucht niet-sferische nanodeeltjes (zoals vezels) aanwezig zijn, reageren instrumenten verschillend (Leskinen et al. 2012). Daarnaast registreren de huidige meetinstrumenten aerosolen afkomstig van activiteiten met vloeistoffen, en niet de aanwezige nanodeeltjes in deze aerosol. Tijdens processen met vloeistoffen (zoals het verspuiten van een coating), resulteert dit veelal in een foutieve beoordeling van het werkelijk aantal NOAA en in een overschatting van de werkelijke deeltjesgrootte verdeling van het NOAA. Verder beoordeelt de voorgestelde meetstrategie in dit artikel de resultaten met behulp van de voorlopige nanoreferentiewaarden (ontbreken van gezondheidkundige grenswaarden). Deze pragmatische richtwaarden garanderen niet dat blootstelling lager dan de NRV's veilig is, hoewel ze uit voorzorg wel op een zeer laag niveau zijn vastgesteld. Het ontbreekt momenteel aan wetenschappelijke kennis om voor alle nanomaterialen gezondheidkundige grenswaarden af te leiden. Ook wanneer wordt voldaan aan de NRV, wordt op basis van het voorzorgsbeginsel aanbevolen kritisch te blijven en blootstelling verlagende maatregelen te nemen volgens de arbeidshygiënische strategie, indien die redelijkerwijs mogelijk zijn. Verder verdient het aanbeveling de variabiliteit in meetresultaten van herhaald bemeten scenario's verder te onderzoeken. Zoals uit het voorbeeld in dit artikel blijkt, resulteren herhaalde metingen van een identiek scenario niet automatisch tot eenzelfde resultaat. De maximale hoeveelheid NOAA die is gevonden voor beide metingen varieert ruim 1.0×10^5 deeltjes / cm^3 . Dit bemoeilijkt de beoordeling van scenario's die eenmalig zijn bemeten omdat het onduidelijk is hoe groot de variatie is in blootstelling. Tot slot, gaat de beschreven methode uit van de meeteenheid deeltjesaantallen en worden meeteenheden massa en deeltjesoppervlak niet bepaald. Wetenschappelijk bestaat geen overeenstemming over de juiste meeteenheid om blootstelling aan NOAA te registreren. Anno 2014 is onduidelijk wat de meeteenheid is van toekomstige gezondheidkundige grenswaarden. Voor de bepaling en beoordeling van blootstelling op basis van de meeteenheden massa en deeltjesoppervlak dient te worden afgeweken van deze meetstrategie en kan gebruik worden gemaakt van instrumenten zoals beschreven is bijlage 2. Ondanks de beperkingen van deze meetstrategie draagt de toepassing bij aan een veiligere werkplek.

De ervaringen van arbeidshygiënist met betrekking tot de invulling van (een deel van) deze meetstrategie dienen te worden geëvalueerd. Het is raadzaam om verder onderzoek te doen naar de gebruikerservaringen van arbeidshygiënist bij het gebruik van de in dit artikel voorgestelde trapsgewijze blootstellingsbeoordeling.

Dit onderzoek is gesponsord door NanoNextNL, een micro- en nanotechnologie consortium van de Nederlandse overheid en 130 partners.

Literatuur

Barillet S, Simon-Deckers A, Herlin-Boime N, Mayne-L'Hemiotte M, Reynaud, Cassio D, Gouget B, Carrière M. (2010) Toxicological consequences of TiO₂, SiC nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes exposure in several mammalian cell types: an in vitro study. *Journal of Nanoparticle Research*; 12: 61-73

Bekker C, Brouwer DH, Tielemans E, Pronk A. (2013) Industrial Production and Professional Application of Manufactured Nanomaterials-Enabled End Products in Dutch Industries: Potential for Exposure. *Ann. Occup. Hyg*; 57 (3): 314–327

Broekhuizen van P, Broekhuizen van F, Cornelissen R, Reijnders L (2012), Workplace exposure to nanoparticles and the application of provisional nanoreference values in times of uncertain risks, *J Nanopart Res* 14(4):770-795

Brouwer D, van Duuren-Stuurman B, Berges M, Jankowska E, Bard D, Mark D. (2009) From workplace air measurement results toward estimates of exposure? Development of a strategy to assess exposure to manufactured nano-objects. *Journal of Nanoparticle research*; 11: 1867-1881

Brouwer D, Berges M, Virji MA, Fransman W, Bello D, Hodson L, Gabriel S, Tielemans E. (2012a) Harmonization of Measurement Strategies for Exposure to Manufactured Nano-Objects: Report of a Workshop. *The Annals of Occupational Hygiene*; 56 (1): 1–9

Brouwer DH. (2012b) Control Banding Approaches for Nanomaterials. *Ann. Occup. Hyg*; 56 (5): 506–514

BSI. (2010) Nanotechnologies - Part 3: Guide to assessing airborne exposure in occupational settings relevant to nanomaterials. PD 6699-3

CEN. (2009) Workplace exposure - guide for the use of direct-reading instruments for aerosol monitoring - Part 2: Evaluation of airborne particle concentrations using optical particle counters. CEN/TC137 N533

Duuren-Stuurman van B, Vink SR, Verbist KJM, Heussen HGA, Brouwer DH, Kroese DED, Niftrik van MFJ, Tielemans E, Fransman W. (2012) Stoffenmanager Nano Version 1.0: A Web-Based Tool for Risk Prioritization of Airborne Manufactured Nano Objects. *Ann. Occup. Hyg*; 56 (5): 525–541

EC. (2011) Commission recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial, *Official Journal of the European Union* 275/38 20.10.2011 (2011/696/EU)

Elder A, Gelein R, Silva V, Feikert T, Opanashuk L, Carter J, Potter R, Maynard A, Ito Y, Finkelstein J, Oberdörster G. (2006) Translocation of inhaled ultrafine manganese oxide particles to the central nervous system, *Environmental Health Perspectives*; 114: 1172–1178

FNV, VNO/NCW, CNV (2012), Handreiking veilig werken met nanomaterialen en producten, Een handreiking van werkgevers en werknemers (Versie 4.5), Oktober 2012, www.arboportaal.nl

FNV; VNO-NCW; CNV (2011) Pilot Nanoreferentiewaarden: Nano-deeltjes en de nanoreferentiewaarde in Nederlandse bedrijven; Eindverslag, uitgevoerd door IVAM UvA, IndusTox Consult en de Universiteit Twente (rapportnr. NRV070 – 1126-o)

Johnson T. (2008) Measurement methods for nanoparticles - Comparing and contrasting measurement methods. Beschikbaar op: <http://www.slideserve.com/rowdy/measurement-methods-for-nanoparticles-comparing-and-contrasting-measurement-metrics> URL: (toegang 06-03-2014)

Kuhlbusch TAJ. (1995) Method for determining black carbon in vegetation fire residues. *Environmental Science & Technology*; 29: 2695-2702

Kuhlbusch TAJ, Asbach C, Fissan H, Göhler D, Stintz M. (2011) Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: A review. *Particle and Fibre Toxicology*; 8:22

Leskinen J, Joutsensaari J, Lyyrinen J, Koivisto J, Ruusunen J, Järvelä M, Tuomi T, Hämeri K, Auvinen A, Jokiniemi J. (2012) Comparison of nanoparticle measurement instruments for occupational health applications. *Journal of Nanoparticle Research*; 14: 718

Marra J. (2011) Using the Aerasense NanoTracer for simultaneously obtaining several ultrafine particle exposure metrics. *Journal of Physics: Conference Series*; 304: 012010

Maricq MM, Xu N, Chase RE. (2006) Measuring particulate mass emissions with the Electrical Low Pressure Impactor. *Aerosol Science and Technology*; 40 (1): 68-79

McGarry P, Morawska L, Knibbs LD, Morris H, Excursion guidance criteria to guide control of peak emission and exposure to airborne engineered particles, *Journal of occupational and Environmental Hygiene*, DOI: 10.1080/15459624.2013.831987

Methner M, Hodson L, Dames A, Geraci C. (2010) Nanoparticle Emission Assessment Technique (NEAT) for the identification and measurement of potential inhalation exposure to engineered nanomaterials - Part B: Results from 12 field studies. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*; 7 (3): 163-176

NanoGEM. (2012) Christof Asbach, Thomas A.J. Kuhlbusch, Heinz Kaminski, Burkhard Stahlmecke, Sabine Plitzko, Uwe Götz, Matthias Voetz, Heinz-Jürgen Kiesling, Dirk Dahmann, Standard Operation Procedures For assessing exposure to nanomaterials, following a tiered approach, Beschikbaar op: www.nanogem.de URL: (toegang 29 oktober 2013)

Nemmar A, Vanbilloen H, Hoylaerts MF, Hoet PH, Verbruggen A, Nemery B. (2001) Passage of intratracheally instilled ultrafine particles from the lung into the systemic circulation in hamster. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*; 164: 1665–1668

- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). (2003) Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth edition
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). (2011) Occupational exposure to Titanium Dioxide; Current intelligence bulletin 63: 160
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). (2013) Occupational exposure to Carbon Nanotubes and Nanofibers; Current intelligence bulletin 65: 145
- Oberdörster G, Sharp Z, Atudorei V, Elder A, Gelein R, Kreyling W, Cox C. (2004) Translocation of inhaled ultrafine particles to the brain. *Inhalation Toxicology*; 16: 437–445
- O'Shaughnessy PT. (2013) Occupational health risk to nanoparticulate exposure. *Environmental Science: Processes & Impacts*; 15: 49-62
- Peters TM, Elzey S, Johnson R, Park H, Grassian V, Maher T, O'Shaughnessy P. (2009) Airborne monitoring to distinguish engineered nanomaterials from incidental particles for environmental health and safety. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*; 6 (2): 73-81
- Rengasamy S, Eimer BC. (2011) Total Inward Leakage of Nanoparticles Through Filtering Facepiece Respirators. *The Annals of Occupational Hygiene*; 55 (3): 253-263
- Riediker M, Schubauer-Berigan MK, Brouwer DH, Nelissen I, Koppen G, Frijns E, Clark KA, Hoeck J, Liou SH, Far Ho S, Bergamaschi E, Gibson R. (2012) A Road Map Toward a Globally Harmonized Approach for Occupational Health Surveillance and Epidemiology in Nanomaterial Workers. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*; 54: 10
- Roco MC, Mirkin CA, Hersam MC. (2010) Nanotechnology research directions for societal needs in 2020: retrospective and outlook. Springer, Boston, USA: National Science Foundation, World Technology Evaluation Center report, Beschikbaar op: URL: <http://wttec.org/nano2/> (toegang 29 oktober 2013)
- Sociaal-Economische Raad (SER). (2012) Voorlopige nanoreferentiewaarden voor synthetische nanomaterialen; advies 12/01
- Steer B, Gorbunov B, Rowles J, Green D. (2012) Surface area controlled heterogeneous nucleation. *J. Chem. Phys*; 136, 054704 doi: 10.1063/1.3681400
- TSI Incorporated. (2008) DUSTTRAK™ II Aerosol Monitor Theory of Operation, Application note expmn-001 (A4)
- TSI Incorporated. (2005) Model 3090 Engine Exhaust Particle Sizer Spectrometer, Specifications
- Van de Wiel J.W.A. (2010) Werken met nanodeeltjes in R&D omgeving binnen Philips, Philips Applied Technologies, Environment & Safety, Document code: APT-531-10-0046
- Witschger O, Le Bihan O, Reynier M, Durand C, Marchetto A, Zimmermann E, Charpentier D, Préconisations en matière de caractérisation des potentiels d'émission et d'exposition professionnelle aux aérosols lors d'opérations mettant en oeuvre des nanomatériaux, *Hygiène et sécurité du travail*, 226, 2012
- Zalk DM, Paik SY, Swuste P. (2009) Evaluating the Control Banding Nanotool: a qualitative risk assessment method for controlling nanoparticle exposures. *Journal of Nanoparticle Research*; 11 (7): 1685-1704

Bijlage 1: Vragenlijst RI&E nanodeeltjes

Risico inventarisatie werken met nanodeeltjes

A. Gegevens toegepaste/geproduceerde nanodeeltjes

Worden de nanomaterialen "in house" geproduceerd?

Bij gebruik spelen andere risico's dan bij productie (schoonmaken van equipment, grotere hoeveelheden, bijproducten, verpakken).

Bij inkoop: handelsnaam/samenstelling/formule/CAS-nr Voor het eventueel opzoeken van gegevens (internet etc.).

Zijn de deeltjes in water oplosbaar?

Oplosbare deeltjes kunnen na oplossen in de bloedbaan worden opgenomen en naar organen worden getransporteerd en daar schade aanrichten.

Wat is de morfologie (sferisch, grillig, vezels) van de deeltjes?

Bij vezels moet men denken aan analogie met asbest. Grillige deeltjes hebben een groter oppervlak waardoor de schade groter kan zijn dan met sferische deeltjes.

Wat is de deeltjesgrootte en deeltjesgrootteverdeling?

De deeltjesgrootte is bepalend hoe diep deze in de luchtwegen kunnen doordringen. De verdeling kan aangeven dat de gemiddelde afmeting geen nanodeeltjes zijn maar het deel aan het begin van de verdeling wel.

Bij vezelstructuur: wat is de lengte/diameter verhouding? *Analoog aan asbest.*

Bezitten de nanodeeltjes pyrofore eigenschappen (niet of niet volledig geoxideerd materiaal)?

Van belang bij productie van nanomaterialen onder inerte atmosfeer. Bij gebruik zal dit niet aan de orde zijn.

Is bekend of het nanomateriaal chemische activiteit in het lichaam vertoont?

Bv TiO₂ met een aminegroep is in het lichaam reactiever dan TiO₂ met een OH groep omdat NH₂ (positief geladen) een sterke interactie geeft met een negatief geladen cel membraan.

Hoeveel materiaal wordt per tijdseenheid verwerkt (> 100mg)?

Hoe groter de hoeveelheid, hoe groter de kans op blootstelling.

Zijn toxicologische (carcinogeen/mutageen/reprotoxisch/beroepsastma) gegevens bekend van het nano materiaal en of het moedermateriaal? Zo ja, aangeven waar beschikbaar?

Deze gegevens worden gebruikt om de ernst in de evaluatie te bepalen.

Zijn de nanodeeltjes geagglomereerd tot grotere deeltjes?

Nanomaterialen kunnen in het lichaam uiteenvallen in kleinere deeltjes. Mogelijk dat er wordt aangenomen dat grotere nanomaterialen geen schade kunnen berokkenen.

B. Verpakking/veiligheidsbladen/Registratie

Is de verpakking voorzien van een waarschuwing dat de inhoud nanomaterialen bevat? Hierdoor kunnen de medewerkers gewaarschuwd worden. Nog niet bekend is of leveranciers verpakkingen met nanomaterialen markeren. Consumentenverpakking bevatten soms de term "nano".

Worden de materialen omgepakt in andere verpakkingen, Zo ja door wie?

Materialen blijven niet in de originele verpakking zitten, dan zou je ze niet kunnen gebruiken. Het gaat hier om of nog anderen dan alleen de gebruiker mogelijk wordt blootgesteld aan nanomaterialen.

Zijn de veiligheidsbladen/productinformatiebladen van de gebruikte stoffen aanwezig?

Het is, onafhankelijk of met nanomaterialen wordt gewerkt, noodzakelijk dat deze informatie beschikbaar is voor de gebruiker. De bladen kunnen tevens informatie geven over deeltjesgrootte.

Zijn veiligheidsbladen/productinformatiebladen van de moedermaterialen aanwezig?

De bladen kunnen informatie geven over de moedermaterialen.

Is een registratie beschikbaar van mensen die met nanodeeltjes werken (conform de CMR registratie)?

Wenselijk gezien de asbest problematiek en onbekendheid van effecten op langere termijn.

C. Procedures/Werkinstructies/Richtlijnen

Is er beleid binnen de organisatie voor het werken met nanomaterialen? Zo ja, aantonen.

Welke bijzondere groepen worden in dit beleid specifiek genoemd? (zwangeren, studenten/stagiaires?)

Zegt iets over het draagvlak in de organisatie.

Zijn er procedures/werkinstructies voor aanschaf/opslag/afvoer van nanomaterialen? Zo ja: aantonen.

Geeft informatie of er binnen de organisatie aandacht is voor deze materie, ketenverantwoordelijkheid.

Risico inventarisatie werken met nanodeeltjes

Zijn er procedures/werkinstructies voor het werken met nanodeeltjes beschikbaar? Zo ja: aantonen.
Geeft informatie of er binnen de organisatie aandacht is voor deze materie.

Zijn er richtlijnen voor het schoonmaken van equipment die nanodeeltjes bevatten? Zo ja: aantonen.
Bij het schoonmaken kan ook, ongewild, blootstelling plaatsvinden.

Zijn er richtlijnen voor schoonmaken na morsen van materiaal dat nanodeeltjes bevat? Zo ja, aantonen.
Zegt iets over de calamiteitenprocedures en acties om blootstelling te verminderen.

Bent u geïnstrueerd over het werken met nanodeeltjes? Zo ja, op welke manier?
Er kunnen wel procedures en/of instructies zijn maar dat geeft niet aan dat de mensen geïnformeerd zijn.

Wordt regelmatig aandacht besteed aan het werken met nanodeeltjes in werkoverleg?
Zegt iets over de kennis en verantwoordelijkheid van de organisatie.

D. Werkzaamheden

Waar, welke afdelingen, kunnen de medewerkers in aanraking komen met nanomaterialen?
Geeft een idee van de geografische omvang van de problematiek.

Bij welke werkzaamheden kunnen medewerkers in aanraking komen met nanomaterialen? Denk hierbij ook aan schoonmaken en onderhoud. Is er in de organisatie een overzicht van potentieel risicovolle werkzaamheden.

Werkt u met nanomaterialen in:

- poedervorm?
- in matrix (oplossing, suspensie)?

Geeft iets aan hoe makkelijk deeltjes zich in de lucht kunnen verspreiden

Maakt u bij het werken met nanomaterialen gebruik van: lokale afzuiging/zuurkast/glove box o.i.d.?
Zegt al iets over de beheersmaatregelen. Voor het werken zit je hiermee al goed voor RL-2 uit de CB nanotool

Zijn afspraken gemaakt met:

- Schoonmaakbedrijven? Zo ja, aantonen.
- Onderhoudsbedrijven? Zo ja, aantonen.

Bestaat tijdens reguliere werkzaamheden de kans dat nanomaterialen ongewild

- via de ademhalingswegen in het lichaam komen?
- in contact komen met de mond?
- in contact komen met de onbedekte huid?

Vaststellen op welke manieren de nanomaterialen in contact kunnen komen met het lichaam.

Is de risicoruimte aan de buitenzijde herkenbaar? Zo ja op welke wijze?

Volgens de PGS-15 moet dicht bij de toegangsdeur duidelijk zijn met welke gevaarlijke stoffen in de ruimte wordt gewerkt. Ondanks dat nanomaterialen niet onder de PGS vallen, is het wenselijk dat aan de buitenzijde van de ruimte duidelijk is dat er in de ruimte activiteiten plaatsvinden met een potentieel verhoogd risico.

Is er een recirculatieverbod voor de afgezogen lucht?

Voorkomen dat afgezogen materialen weer in de ruimte worden gebracht.

Past u bij werken met nanodeeltjes persoonlijk beschermingsmiddelen? Zo ja, welke?

Zegt iets over de professionaliteit van de organisatie of persoonlijke verantwoordelijkheid.

E. Medisch Onderzoek

Is bij de bedrijf/arbo arts bekend wie binnen de organisatie met nanodeeltjes werkt?

In verband met mogelijke claims in de toekomst (asbest).

Worden regelmatig PMO's uitgevoerd?

M.b.t. nanodeeltjes nog geen specifieke onderzoeken bekend, vaststellen of er ontstekingshaarden zijn in het lichaam is wel mogelijk, de correlatie leggen met nanodeeltjes is momenteel nog moeilijk.

Bijlage 2: Verschillende meetmethoden

Er bestaat onduidelijkheid over de meeteenheid waarin blootstelling aan NOAA dient te worden uitgedrukt in relatie tot gezondheid. Voor grotere deeltjes wordt vaak de massa gebruikt, maar deze variabele lijkt voor NOAA niet altijd voorspellend voor de gezondheid (NIOSH, 2011). Alternatieven zijn bijvoorbeeld de deeltjesaantallen, deeltjesgrootteverdeling en deeltjesoppervlak. Mede door deze onduidelijkheid is de diversiteit in meetinstrumenten groot en zijn de uitkomsten (vaak) verschillend. Het verdient aanbeveling een combinatie van instrumenten te gebruiken gedurende een meting, ter bepaling van meerdere meeteenheden. Bij de keuze

voor een meetinstrument dient rekening te worden gehouden met het toepassingsdomein en met de verschillende beperkingen. De meetmethoden kunnen worden ingedeeld aan de hand van deeltjesgrootte en tijd. De verzamelde data kan deeltjesgrootte specifiek zijn of de deeltjesgrootteverdeling is niet meegenomen in het resultaat. Verder kan een meetmethode uitspraak doen over de totaal bemeten periode of over een deel van de meetperiode (Kuhlbusch et al., 2011). De verschillende meetmethoden zijn ingedeeld in Tabel 1. In het vervolg van deze bijlage wordt een verdere toelichting gegeven op vaak gebruikte meetinstrumenten.

Tabel 1 De verschillende meetmethoden, ingedeeld op basis van verschillen in deeltjesgrootte en tijd

Deeltjesgrootte	Tijd	Meeteenheid	Meetmethode
Verdeling	Periode	Deeltjes aantallen	SMPS, FMPS, EEPS, ELPI, OPS, LAS, APS, NanoID NPS500
Verdeling	Totaal	Massa	Low pressure cascade impactor, Moudi
		Chemische analyse	Low pressure cascade impactor, Moudi
		Deeltjes aantallen	WRAS
		Deeltjes grootte verdeling	TP
Integratie	Periode	Deeltjes aantallen en gemiddelde deeltjesgrootte	CPC, DiSCMini, NanoTracer
		Deeltjesoppervlakten	LQ1-DC, NSAM
		Massa	Aerosol photometer, DustTrak
Integratie	Totaal	Chemische analyse	ESP, TP, beladen filters
		Massa	Gewogen filters

Deeltjesgrootte verdeling voor een deel van de meetperiode

Verschiede meetinstrumenten meten zowel de deeltjesaantallen als de deeltjesgrootteverdeling. De Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), de NanoID NPS500, de Fast Mobility Particle Sizer (FMPS) en de Engine Exhaust Particle Sizer (EEPS) registreren deeltjesaantallen in meerdere deeltjesgrootte categorieën. De SMPS maakt gebruik van een CPC en een Differential Mobility Analysis (DMA) voor deeltjes van 5 – 1000 nm (Johnson, 2008). De FMPS maakt geen gebruik van een CPC maar van meerdere laag-geluid elektrometers met een bereik van 5.6 – 560 nm. De FMPS heeft als groot voordeel dat het meetinterval een seconde betreft, waar de SMPS en de NanoID NPS500 meerdere minuten nodig hebben per meting. De EEPS werkt volgens dezelfde methode als de FMPS met als belangrijkste verschil dat de EEPS meer geschikt is bij gecombineerde blootstellingsituaties (TSI, 2005). Voor de SMPS, FMPS en de EEPS geldt dat de apparaten zwaar zijn (circa 20 kg) en ervaring noodzakelijk is bij gebruik. De Optical Particle

Counter (OPC) registreert deeltjesaantallen in verschillende deeltjesgrootte categorieën, met een bereik van 300 – 25000 nm (CEN, 2009). De Electrical low-pressure impactor (ELPI) meet deeltjesgrootte en deeltjesaantallen in de range van 7 tot 10000 nm. De meetmethode is gebaseerd op registratie van de elektrische lading van deeltjes. De ELPI heeft als belangrijk nadeel het gewicht (35 kg) (Maricq et al., 2006). De Aerodynamic Particle Sizer (APS) meet de aerodynamische diameter van deeltjes van 500 nm tot 20 µm. Met name wanneer veel agglomeratie en/of agglomeratie wordt verwacht is dit instrument bruikbaar.

Deeltjesgrootte verdeling voor de totale meetperiode

Met impactors zoals de Low Pressure Cascade Impactor en de Moudi worden deeltjes uit de lucht afgevangen in een cycloon waar een onderverdeling plaatsvindt van de grootte van de deeltjes (10 nm – 20 µm). Nadeel van deze meetmethoden is dat vaak grote pompen nodig zijn om met een voldoende hoge aanzuigsnelheid (circa 20-30

liter/minuut) filters te beladen. Gravimetrische metingen hebben aangetoond dat de bijdrage aan massa onder de 0.5 μm gering is maar dat vaak de meeste aantallen deeltjes zich bevinden onder de 0.5 μm . Met de Wide Range Aerosol System (WRAS) worden de massa van deeltjes bepaald voor verschillende deeltjesgrootte voor de totale meetperiode.

Geïntegreerde deeltjesgrootte voor een deel van de meetperiode

De Condensation Particle Counter (CPC) registreert deeltjesaantallen aanwezig in de lucht in de grootte van 10 – 10000 nm (Johnson, 2008). Met name voor de deeltjesgrootte 10 - 20 nm is de CPC minder nauwkeurig. Daarnaast maakt de CPC gebruik van isopropanol of butanol, waar gezondheidsrisico's van bekend zijn. De CPC wordt veelvuldig gebruikt vanwege de beperkte grootte, de snelle reactietijd en de relatief lage kostprijs (Methner et al., 2010; Peters et al., 2009). Vergelijkbare metingen kunnen worden uitgevoerd met de DiSCMini en de NanoTracer, die geen gebruik maken van isopropanol of butanol, maar op het principe van (corona) diffusion charging berusten. Specifieke diffusion charger-based (DC) aerosol monitors zoals de LQ1-DC geven de surface area concentratie. De NSAM kan worden gebruikt om het oppervlak van de in de verschillende long-regio's gedeponeerde deeltjes te meten en het specifiek oppervlak te bepalen afhankelijk van het type, in een bereik van 10 – 1000 nm (Brouwer et al., 2009). Voor de registratie van de massa gedurende de tijd is vaak de DustTrak gebruikt met registratie van deeltjes van PM_{1} , $\text{PM}_{2,5}$ en PM_{10} (TSI, 2008).

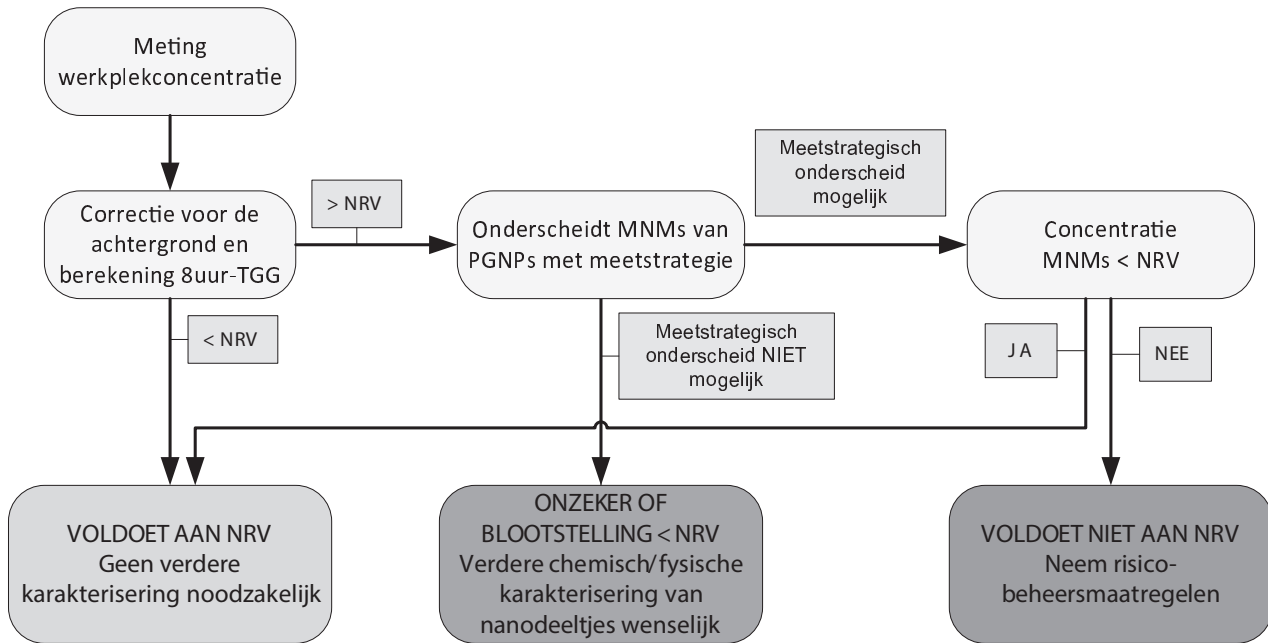
Geïntegreerde deeltjesgrootte voor de totale meetperiode

Met deze meetmethoden wordt een uitspraak gedaan over de gehele meetperiode en worden na afloop van de meting de monsters geanalyseerd. Voorafgaande aan de metingen dienen keuzes te worden gemaakt wat betreft het bemonsteringsinstrument, de bemonsteringsduur, het filtertype, het bemonsteringsvolume en de manier van analyse. NIOSH heeft in 2003 een handleiding gepubliceerd waarin verschillende methoden worden beschreven voor luchtmetingen op de werkplek (NIOSH, 2003). De verzamelde filters kunnen met microscopische technieken worden onderzocht (Scanning Electron Microscopy (SEM); Transmission Electron Microscopy (TEM); Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM)) en/of een elementenanalyse kan worden uitgevoerd (Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX); Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES); Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy (ICP-MS)). Daarnaast kunnen verzamelde filters worden gewogen, bijvoorbeeld ter bepaling van de elementaire en organische koolstof met behulp van de EN 12341 methode (Kuhlbusch, 1995). Tot deze categorie behoren ook de Electrostatic precipitator (ESP) en de Thermal precipitator (TP) die deeltjes afvangen op basis van elektrische of uiterlijke eigenschappen waarna verdere chemische analyse plaatsvindt.

Bijlage 3: Nano Referentie Waarden (NRV's)

Onderstaand schema geeft inzicht over hoe de NRV's gebruikt kunnen worden (FNV et al., 2012). Afhankelijk van de uitkomst van de beoordeling, zijn verschillende han-

delingsperspectieven mogelijk, welke zijn opgenomen in de volgende tabel.



MNMs: Manufactured Nano Materials (Synthetische nanomaterialen)

PGNPs: Proces gegenereerde nanodeeltjes

Nanoreferentiewaarden zijn vanuit het voorzorgsprincipe op een zeer laag niveau vastgesteld (FNV, 2011). Een voorlopige nanoreferentiewaarde kan worden bepaald door het betreffende nanomateriaal op basis van enkele

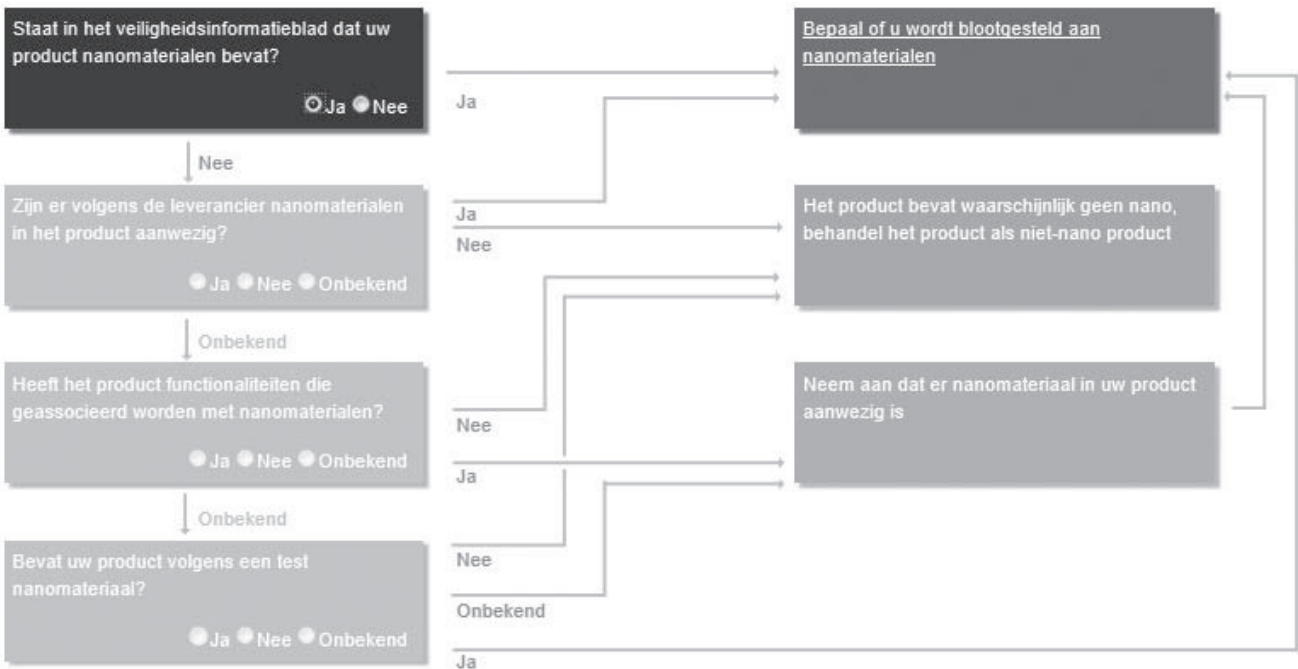
specifieke eigenschappen, waaronder biopersistentie en dichtheid, in te delen in één van de vier klassen zoals voorgesteld door de sociale partners (werkgevers en vakbonden) (SER, 2012):

Klasse	Beschrijving klasse	Voorlopige nano-referentiewaarde (8-uur tgg)	Voorbeelden
1	Rigide, biopersistente nanovezels waarvoor asbestachtige effecten niet zijn uitgesloten.	0,01 vezels/cm ³	SWCNT, MWCNT of vezelvormige metaaloxiden waarvoor asbestachtige effecten niet zijn uitgesloten door de fabrikant.
2	Biopersistente granulaire nanomaterialen in de range van 1 tot 100 nm met een dichtheid > 6000 kg/m ³ .	20.000 deeltjes/cm ³	Ag, Au, CeO ₂ , CoO, Fe, Fe _x O _y , La, Pb, Sb ₂ O ₅ , SnO ₂ .
3	Biopersistente, granulaire nanomaterialen in de range van 1 tot 100 nm met een dichtheid < 6000 kg/m ³ .	40.000 deeltjes/cm ³	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , TiN, TiO ₂ , ZnO, nanoklei, Carbon Black, C ₆₀ , dendrimeren, polystyreen, nanovezels waarvoor asbestachtige effecten zijn uitgesloten.
4	Niet-biopersistente granulaire nanomaterialen in de range van 1 tot 100 nm.	Gangbare grenswaarde	Bijvoorbeeld vetten, keukenzout (=NaCl).

	Handelingsperspectief
Concentratie < NRV Geen verdere fysische of chemische analyse nodig	<ol style="list-style-type: none"> 1. Metingen wijzen uit dat de 8-uur tijdgewogengemiddelde concentratie van synthetische nanodeeltjes in de inademingslucht (nanodeeltjes/cm³), gecorrigeerd voor de achtergrondconcentratie, <i>lager</i> is dan de NRV voor het betreffende nanomateriaal. 2. In de inademingslucht kunnen nanodeeltjes voorkomen afkomstig van de in het proces gebruikte synthetische nanomaterialen en er kunnen nanodeeltjes voorkomen die gevormd werden door de gebruikte procesapparatuur, of door toegepaste verhitting of verbrandingsprocessen. Tevens kunnen conventionele producten soms een fractie nanodeeltjes bevatten die bij gebruik in de werklucht verspreid worden. 3. Verdere karakterisering (chemisch/fysische analyse) van de nanodeeltjes in de inademingslucht is niet nodig. 4. De aanbeveling is dat maatregelen die redelijkerwijs mogelijk zijn, genomen worden (het zo laag mogelijk houden van de blootstelling aan kleine stofdeeltjes qua duur en omvang is leidend). 5. Herhaling van de blootstellingsmetingen bij wijziging van de procesvoering wordt aanbevolen.
Concentratie >NRV Risicobeheersmaatregelen noodzakelijk	<ol style="list-style-type: none"> 1. Metingen wijzen uit dat de 8-uur tijdgewogengemiddelde concentratie van synthetische nanodeeltjes in de inademingslucht (nanodeeltjes/cm³), gecorrigeerd voor de achtergrondconcentratie, <i>hoger</i> is dan de NRV voor het betreffende nanomateriaal. 2. In de inademingslucht kunnen nanodeeltjes voorkomen afkomstig van de in het proces gebruikte synthetische nanomaterialen en er kunnen nanodeeltjes voorkomen die gevormd werden door de gebruikte procesapparatuur, of door toegepaste verhitting of verbrandingsprocessen. Tevens kunnen conventionele producten soms een fractie nanodeeltjes bevatten die bij gebruik in de werklucht verspreid worden. 3. Het is nodig dat alle mogelijke technische maatregelen worden genomen om de blootstelling te reduceren tot onder de NRV,of..... 4. De samenstelling van de nanodeeltjes in de inademingslucht moet worden onderscheiden in synthetische nanodeeltjes en PGNP's (process-generated nanoparticles). Soms kan onderscheid gemaakt worden door toepassen van een onderscheidende meetstrategie. Indien dit niet mogelijk is moet het onderscheid gemaakt worden met een nadere fysisch/chemische analyse. 5. Ingeval uit de nadere analyse blijkt dat de concentratie van de synthetische nanodeeltjes in de inademingslucht <i>lager</i> is dan de NRV, dan is de aanbeveling dat maatregelen die redelijkerwijs mogelijk zijn, genomen worden (het zo laag mogelijk houden van de blootstelling aan kleine stofdeeltjes qua duur en omvang is leidend). 6. Ingeval uit de nadere analyse blijkt dat de concentratie van de synthetische nanodeeltjes in de inademingslucht <i>hoger</i> is dan de NRV, dan zijn alle mogelijke technische maatregelen nodig om de blootstelling te reduceren tot onder de NRV.
PGNP > NRV Nadere karakterisatie van PGNPs wordt geadviseerd	<p>Het kan voorkomen dat uit de nadere fysisch/chemische analyse blijkt dat bij het productieproces PGNP's vrijkomen in een concentratie hoger dan de NRV's. Dit betekent dan, dat er ook zonder het gebruik van synthetische nanomaterialen, veel (andere) nanodeeltjes op de werkplek worden gevormd. Voor deze deeltjes is veelal (nog) geen grenswaarde vastgesteld, en tabel 1 voor de NRV's is op deze deeltjes niet van toepassing. Het is wel aan te bevelen om maatregelen te nemen die redelijkerwijs mogelijk zijn om de stofdeeltjes op de werkplek terug te dringen (het zo laag mogelijk houden van de blootstelling aan kleine stofdeeltjes qua duur en omvang is immers altijd beter voor de gezondheid).</p> <p>Een uitzondering geldt voor stofdeeltjes waarvoor een gezondheidskundige grenswaarde is vastgesteld (bijvoorbeeld lasrook). Voor die deeltjes wordt de gangbare grenswaarde gehanteerd.</p>

Bijlage 4: Meetstrategie in de praktijk

Nanocentre quickscan "Werk ik met Nanomaterialen"



Beoordeling met Stoffenmanager Nano

De beschreven activiteit in de resultaten van dit artikel is getoetst in het model. Daarnaast is de volgende ontbrekende informatie ingevuld in Stoffenmanager Nano:

- De werkruimte wordt regelmatig schoongemaakt.
- Inspecties en onderhoud gebeuren op een regelmatige basis.
- De ruimte wordt natuurlijke geventileerd.
- De werknemer werkt niet in een afgesloten cabine.

Tabel 2 is een overzicht van de bepaling bij gebruik van Stoffenmanager Nano. Het minst gevaarlijk is klasse A; het gevaarlijkst is klasse E. Blootstelling is ingedeeld in vier categorie waarbij 1 het minste blootstelling genereert en 4 in de meeste blootstelling resulteert. Risico heeft drie categorieën waarbij categorie 1 het minste risico oplevert, en categorie 3 het meeste risico geeft.

Tabel 2 Resultaat Stoffenmanager Nano voor de activiteit met Aluminiumoxide.

Stoffenmanager Nano	
Product	Aluminiumoxide
Verdunningsvorm	99,8%
Handeling	Werken met producten waarbij door hoge druk snelheid of kracht een sterke verspreiding van stof ontstaat.
Gevaarklasse	D
Blootstelling	2
Risico	II