

Messung von synthetischen Nanopartikeln und Ultrafeinstaub an ausgewählten Arbeitsplätzen

R. Winterhalter, K. Berlin, S. Dietrich, W. Matzen, R. Schierl, H. Fromme

Zusammenfassung Um die mögliche Exposition durch gezielt hergestellte synthetische Nanopartikel im Rahmen des Arbeitsschutzes zu untersuchen, wurde die Partikelanzahlkonzentration und Größenverteilung in ausgewählten Arbeitsbereichen während typischer Tätigkeiten ermittelt. Die Auswahl der Arbeitsplätze reicht von der Herstellung von Nanopartikeln über die Weiterverarbeitung bis hin zur Anwendung von Nanoprodukten. Durch Hintergrundmessungen und Messungen während Tätigkeiten ohne Bezug zu synthetischen Nanomaterialien konnte die mögliche Exposition ermittelt werden. Dabei zeigte sich, dass in der Regel beim Umgang mit Nanopartikeln keine erhöhte Exposition beobachtet wurde, was auf die Einhaltung der Arbeitsschutzmaßnahmen in diesen Bereichen zurückzuführen ist. Im Gegensatz zu den synthetischen Nanopartikeln konnte aber auch gezeigt werden, dass die Exposition durch ungewollt freigesetzte ultrafeine Partikel im Zusammenhang mit anderen Tätigkeiten häufig überwiegt. Hier sind insbesondere Verbrennungsprozesse, Staubsaugen, Schweißen und Einträge von Außenluft zu nennen.

Exposure to synthetic nanoparticles and ultrafine particles at selected workplaces

Abstract Measurements of particle number concentration and size distributions were performed at selected workplaces in order to characterize the possible exposure due to synthetic nanoparticles during usual working activities. The workplaces selected cover the manufacturing of synthetic nanoparticles, the formulation and the application of nanoparticle containing products. By background measurements and measurements during activities without the production or application of nanomaterials it was possible to distinguish exposures to nanoparticles and to ultrafine particles. The results of this study indicate that the production and use of nanoparticles does not cause increased exposure to synthetic nanoparticles due to careful handling and protective measures according to workplace regulations. In contrast to synthetic nanoparticles, exposure to ultrafine particles from other sources like combustion, welding, vacuum cleaning and outdoor sources often dominated the particle concentration.

1 Einleitung

Die Nanotechnologie stellt eine Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts dar. In diesen Bereich fallen alle gezielt hergestellten Produkte, bei denen mindestens eine Dimension < 100 nm ist [1]. Diese sogenannten Nanomaterialien

umfassen Nanoschichten, Nanofasern und Nanopartikel. Durch die zahllosen Anwendungen und den zunehmenden Einsatz dieser Materialien in den verschiedensten Bereichen von der Werkstofftechnik über Verbraucherprodukte bis hin zur Pharmazie und Medizin kann es an Arbeitsplätzen zur Exposition gegenüber Nanopartikeln und Nanofasern in allen Bereichen der Produktion, Verarbeitung und Anwendung dieser Nanomaterialien kommen. Dies führt zu einer weiteren potenziellen Quelle ultrafeiner Partikel an Arbeitsplätzen neben den bekannten Feinstaubquellen wie Verbrennungsprozesse, Schweißen, Stäube etc., die auch Partikel im Nanometerbereich enthalten, zur Abgrenzung gegenüber synthetisch hergestellten Nanopartikeln aber als unerwünschte Nebenprodukte entstehen.

Mittlerweile wird eine Vielzahl von synthetischen Nanopartikeln im industriellen Maßstab hergestellt, wobei SiO_2 (amorphe oder pyrogene Kieselsäure), TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CeO_2 , Silber, einwändige und mehrwändige Kohlenstoffnanoröhren, Fullerene und Carbon Black (Industrieruß) zu den mengenmäßig bedeutendsten zählen.

Bisher wird davon ausgegangen, dass der Hauptaufnahmeweg für Nanopartikel die Inhalation von Aerosolen ist, während die Aufnahme über die Haut oder den Magen-Darm-Trakt im Arbeitsschutz eher eine untergeordnete Rolle spielt. Vor dem Hintergrund eventueller Gesundheitsrisiken ist es notwendig, die möglichen Expositionsszenarien gegenüber synthetischen Nanopartikeln im Bereich des Arbeitsschutzes zu beschreiben, auch um ggf. verbesserte Schutzmaßnahmen vorschlagen zu können.

Die industrielle Herstellung von Nanopartikeln erfolgt hauptsächlich durch Reaktion in der Gasphase oder in Lösung. In der Regel erfolgt die Gasphasenreaktion aus verfahrenstechnischen Gründen in geschlossenen Systemen und eine Exposition liegt nur beim Befüllen des Reaktors, bei der Entnahme der Nanopartikel, beim Reinigen sowie bei Störungen des Normalbetriebs vor [2].

Neben einer Exposition bei der Herstellung der Nanopartikel spielt insbesondere die Exposition bei deren Weiterverarbeitung eine wichtige Rolle, da sie hier in der Regel abgefüllt, gemischt und auf andere Weise verarbeitet werden. Und schließlich kann es auch bei der Anwendung von Produkten, die Nanopartikel enthalten, zur Exposition kommen.

Um erhöhte durch Nanopartikel verursachte Belastungen an Arbeitsplätzen zu erkennen und die Effektivität der Schutzmaßnahmen (Abzug, Lüftung, Arbeitsweise) zu prüfen, ist die Bestimmung der Anzahlkonzentration und Größenverteilung der Partikel notwendig. Die übliche Bestimmung der Masseanteile der einatembaren und alveolengängigen Staubfraktion (E- und A-Staub) reicht im Falle der Nanopartikel nicht aus, da der Masseanteil der Nanopartikel nur sehr gering ist.

Zur Abgrenzung gegenüber anderen Ultrafeinstaubquellen wie natürlichen Nanopartikeln und Verbrennungspartikeln (Verkehr, Heizung) ist eine Messung der Hintergrundkon-

Dr. Richard Winterhalter, Knut Berlin, Silvio Dietrich, Wolfgang Matzen, Prof. Dr. Hermann Fromme,

Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit, München.

Dr. Rudolf Schierl,

Ludwig-Maximilians-Universität München, Institut und Poliklinik für Arbeits-, Sozial- und Umweltmedizin, München.

zentration ohne Tätigkeiten mit synthetischen Nanopartikeln notwendig [3].

Ziel dieser Untersuchung war es, die möglichen Expositionen gegenüber synthetischen Nanopartikeln an verschiedenen Arbeitsplätzen zu bestimmen, die von der Herstellung von Nanopartikeln über die Verarbeitung von Nanopartikeln bis hin zur Anwendung nanopartikelhaltiger Produkte reichen.

2 Methoden

Im Allgemeinen wurden Messungen an verschiedenen Orten des Arbeitsplatzes durchgeführt: im unmittelbaren Arbeitsbereich (tätigkeitsbezogen), in der Umgebung des Arbeitsbereiches (raumbezogen, worunter der Arbeitsraum bzw. die Arbeitshalle und Nebenräume zu zählen sind) sowie in der Außenluft zur Abgrenzung möglicher Einträge von außen. Die Hintergrundbelastung im unmittelbaren Arbeitsbereich wurde in der Regel während Zeiten ohne Tätigkeiten, z. B. nachts, ermittelt.

Die Gesamtpartikelanzahl wurde mit zwei Kondensationskernzählern (CPC: TSI 3025, TSI 3007, tragbares Gerät) bestimmt. Mit dem tragbaren CPC wurden zudem mögliche zusätzliche Einträge in den Untersuchungsbereich untersucht, wobei das Hauptaugenmerk auf der Exposition der Beschäftigten durch den Arbeitsprozess lag. Die Größenverteilung von Nanopartikeln und Ultrafeinstaub wurde mit einem scanning mobility particle sizer (SMPS), Typ Grimm 5.400, im Größenbereich von 5 bis 350 nm ermittelt. Für die „klassischen“ Arbeitsschutzmessungen wurde die einatembare und die alveolengängige Staubfraktion mittels Streulichtmessung (Grimm OPC 1.108, 0,50 bis 20 µm) bestimmt. Beide Geräte werden gekoppelt als Wide Range Aerosol Spektrometer betrieben (WRAS-System der Fa. Grimm).

Die SMPS-Geräte werden jährlich durch den Hersteller gewartet und kalibriert. Vor jeder Messung werden die Volumenströme der Geräte gemessen und eine Nullmessung mit HEPA-Filtern durchgeführt. Die drei vorhandenen SMPS-Systeme wurden unter verschiedenen Bedingungen im Labor verglichen, wobei Laborluft und Aerosole aus handelsüblichen Sprayprodukten in einer 2 m³ großen Expositions-kammer untersucht wurden. Die Abweichungen der drei SMPS-Systeme lagen bei 60 Vergleichsmessungen im Partikelanzahl-Konzentrationsbereich von 3 000 bis 120 000 cm⁻³ bei 3,7 ± 1,4 %, wobei die minimale Abweichung der drei Systeme bei 0,2 % und die maximale bei 9,5 % lag.

Ergänzend wurden Klimaparameter wie Temperatur, relative Luftfeuchtigkeit und Kohlendioxidkonzentration kontinuierlich aufgezeichnet (Testo 435).

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Arbeitsplatz 1: Herstellung von Dispersionen mit Nanopartikeln

An dem untersuchten Arbeitsplatz werden wässrige Dispersionen mit nanoskaligen Partikeln aus ZnO, TiO₂ (Aeroxide P90) und SiO₂ (Aerosil A200, Aerosil R8200) hergestellt. Beim Herstellen der Dispersionen und überall dort, wo pulverige Feststoffe vorkommen, wird eine P5-Maske getragen. Zur Herstellung der Dispersionen werden Nanopartikel in einen Mischbehälter, in dem sich bereits verdünnte Natronlauge befindet, unter Rühren aus einem Vorratsgebilde eingesaugt. Der Arbeitsplatz verfügt über eine raumlufttech-

nische Anlage und zusätzlich befindet sich über dem Mischbehälter eine trichterförmige Absauganlage. Während des Arbeitsprozesses wurde die Partikelgrößenverteilung an zwei Messpunkten im unmittelbaren Arbeitsbereich der Mischanlage gemessen. Zur Abschätzung der realen Exposition eines Arbeiters wurde jeweils in 1 m Entfernung von der Mischanlage und direkt über dem Mischbehälter unterhalb der Absauganlage gemessen, um die Partikelkonzentration auch direkt an der Quelle zu bestimmen. Bei bewusst hervorgerufenen Störungen des Arbeitsprozesses, mit dem Ziel die Konzentrationen bei „Worst case“-Szenarien zu simulieren, wurde auch direkt über dem Mischbehälter gemessen, um die maximal zu erwartenden Belastungen abschätzen zu können.

Am Messtag betrug die Partikelkonzentration in der Außenluft bis zu 80 000 Partikel cm⁻³. Die Hintergrundkonzentration im Arbeitsraum wurde über Nacht ermittelt und betrug 7 900 Partikel cm⁻³ (siehe **Tabelle**). Während der Arbeitszeit wurden bei Normalbetrieb der Mischanlage etwas erhöhte Anzahlkonzentrationen mit durchschnittlich 13 600 Partikel cm⁻³ im unmittelbaren Arbeitsbereich gemessen, wobei das Minimum bei 9 700 und das Maximum bei 22 900 Partikel cm⁻³ lag.

Wurde die Ansauggeschwindigkeit entgegen der üblichen Arbeitsvorschrift erhöht, gab es kurzzeitige hohe Konzentrationsspitzen von Partikeln sowohl direkt über der Mischanlage (291 000 Partikel cm⁻³) als auch in 1 m Abstand (31 200 Partikel cm⁻³). Sobald die Störung beendet wurde, sank die Partikelkonzentration schnell wieder auf unter 14 000 Partikel cm⁻³.

Die mittlere Konzentration von A-Staub betrug 26 µg m⁻³, die mittlere E-Staub-Konzentration 96 µg m⁻³. Somit lagen die gemessenen A- und E-Staub-Konzentrationen während der ganzen Messung weit unterhalb der Arbeitsplatzgrenzwerte von 3 bzw. 10 mg m⁻³.

3.2 Arbeitsplatz 2: Abfüllung und Handhabung von Rußpartikeln an einem Dieselfilterprüfstand

Untersucht wurde ein Betrieb, in dem die Wirksamkeit von Dieselpartikelfiltern getestet wird. Betrachtet wird der Bereich vor den Prüfständen (Arbeitsbereich 1), die in Containern verbaut sind. Von hier aus besteht Zugang zu der Rußumfüllung (Arbeitsbereich 2) und einem weiteren Arbeitsbereich, in dem mit Dieselmotoren umgegangen wird (zwischen Tor und Containern). Die Halle verfügt über eine technische Lüftung und hat zwei Ausgänge, die an den Messtagen für längere Zeit geöffnet waren, wie es auch im Normalbetrieb üblich ist.

Der Applikationsprozess, bei dem an den mechanischen Dichtflächen der Rohrverbindungen infolge thermischer Verformungen nanoskalige Partikel freigesetzt werden, lief im Inneren der Prüfplatzumhausung ab, die über einen Abgasventilator zwangsventiliert wird. Die Berußung erfolgt über einen außerhalb des Containers aufgestellten, abgekapselten Dosierer der Rußumfüllung, der technisch verschlachtet mit dem Prüfaufbau im Inneren des Containers verbunden ist, und rechnergesteuert die Rußpartikel eindosiert. Für die Dauer der Partikelmessung wurde an den Prüfständen ein standardisiertes Beladeprogramm zur Lebensdauererprobung von Dieselpartikelfiltern gefahren. Während dieses zyklischen Ablaufs wurde ein Serienfilter jeweils 20 min bei einer spezifischen Betriebstemperatur von 350 °C mit 50 g Ruß beladen und periodisch bei 650 °C regeneriert.

Ergebnisse der Arbeitsplatzmessungen.

Nr.	Beschreibung	Verwendete Messgeräte	Hintergrund				Arbeitszeit			
			Partikelanzahl in cm ⁻³			D _p ^b in nm	Partikelanzahl in cm ⁻³			D _p ^b in nm
			Mittelwert (± SD ^a)	Min	Max	Mittelwert (± SD)	Mittelwert (± SD)	Min	Max	Mittelwert (± SD)
1	Herstellung von Dispersionen	System 2 Normal Scan	7900 (± 1400)	6000	12700	60 (± 14)	13700 (± 2600)	9700	22900	57 (± 10)
		Fast Scan ^c		5100	11300	54 (± 11)	12000 (± 4200)	8200	34500	55 (± 17)
		System 3	6800 (± 1200)							
2	Partikelfilter-Prüfstand Tag 1	System 1 Rußumfüllung	5800 (± 1600)	4000	9900	49 (± 8)	19200 (± 14000)	6500	73800	29 (± 9)
		System 2 Halle	8600 (± 1700)	6000	11700	44 (± 10)	20300 (± 25900)	5200	173000	29 (± 9)
	Partikelfilter-Prüfstand Tag 2	System 1 Rußumfüllung	5600 (± 1700)	4200	10300	59 (± 10)	19500 (± 12100)	5900	50900	43 (± 17)
		System 2 Halle	8300 (± 2400)	6200	15400	63 (± 12)	18800 (± 9700)	5000	42900	50 (± 19)
3	Lackversiegelung (Werkstatt 1)	System 2 Arbeitsplatz	32600 (± 13400)	16500	79200	35 (± 8)	41300 (± 7400)	33100	51500	23 (± 4)
		System 3 Halle/Tornähe	26100 (± 7100)	15200	36900	40 (± 6)	29700 (± 2300)	26200	33600	28 (± 2)
4	Lackversiegelung (Werkstatt 2)	System 2 Eingang	217000 (± 35800)	148000	252500	16,0 (± 0,77)	zu hohe Hintergrundwerte ^d			
		System 3 Arbeitsplatz	196000 (± 43900)	139000	274000	15,6 (± 0,72)				
5	Herstellung von Nanomaterialien	TSI 3007	700 (± 60)	610	990	nicht gemessen ^e	Mörsern: 1200 Öffnen: 22000			nicht gemessen ^e
6	Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen	TSI 3007	< 10	< 10	< 10	nicht gemessen ^e	1200 bis 2500	1200	2500	nicht gemessen ^e

^a SD: Standardabweichung

^b D_p: Geometrischer Mittelwert des Partikeldurchmessers

^c WRAS im „Fast Scan“-Modus betrieben

^d Durch die hohen Hintergrundwerte ist eine Zuordnung der Partikelkonzentration zu Tätigkeiten, die in Verbindung mit Nanopolitur stehen, nicht möglich.

^e An diesen Arbeitsplätzen wurde nur die Gesamtpartikelanzahl bestimmt.

Die Partikelkonzentration in der Außenluft lag in den Morgenstunden bei 10 000 Partikel cm⁻³. Am ersten Tag wurde um 10:45 Uhr ein Höchstwert von 90 000 Partikel cm⁻³ in der Außenluft gemessen. Für die Zeit zwischen 11:00 und 11:45 Uhr pendelte sich der Wert dann bei 30 000 bis 46 000 Partikel cm⁻³ ein.

Der zeitliche Verlauf der Partikelanzahlkonzentrationen in der Halle und der Rußabfüllung ist in **Bild 1** dargestellt. Die Hintergrundkonzentration im Arbeitsbereich wurde außerhalb der Arbeitszeit ermittelt (17:00 bis 7:00 Uhr). Bei diesen Messungen stellte sich heraus, dass direkt nach Schichtende bis etwa Mitternacht im Arbeitsbereich eine stark erhöhte Partikelanzahlkonzentration bis zu 773 000 Partikel cm⁻³ vorhanden ist, wobei die Konzentrationen in der Halle größer sind als in der Rußabfüllung. Die mittleren Partikel-

durchmesser liegen hierbei bei 10 nm. Prozesse und damit verbundene Geräte, die eventuell durch ihre Abluft abgelagerten Staub aufwirbeln können, werden bewusst außerhalb der Arbeitszeit betrieben (z. B. Fördern von Ruß in die Vorratsbehälter). Nach einigen Stunden sinkt die Partikelanzahlkonzentration wieder ab, während die mittleren Partikeldurchmesser wieder auf 50 bis 60 nm ansteigen. Anscheinend finden nun keine Vorgänge mehr statt, die nanoskalige Partikel mit mittleren Durchmessern von 10 nm freisetzen. Nach Mitternacht bzw. 01:00 Uhr in der zweiten Nacht sinkt die Anzahl auf Hintergrundwerte unter 10 000 Partikel cm⁻³ ab, sodass bis zu Beginn der Arbeitszeit keine erhöhten Partikelkonzentrationen mehr vorliegen.

Die als Bezug für die Arbeitsplatzmessungen gewählte Hintergrundkonzentration (0:00 bis 7:00 Uhr) in der Rußab-

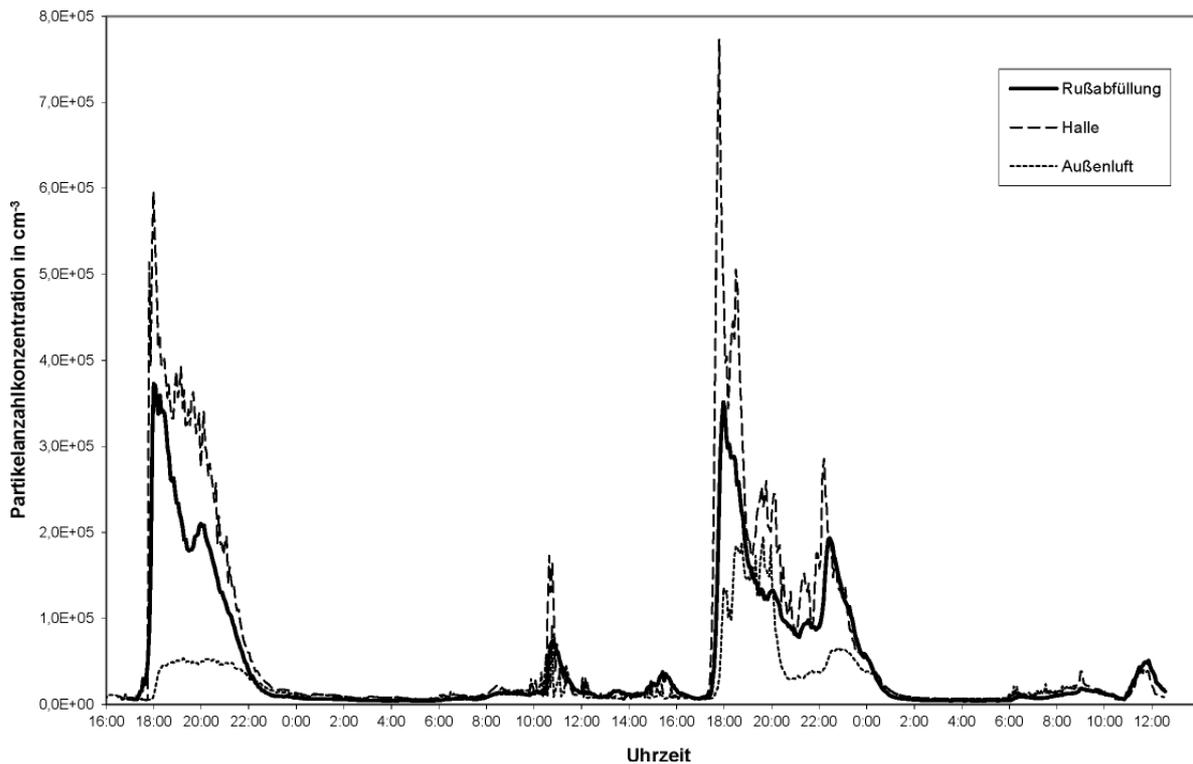


Bild 1. Dieselrußfilterprüfstand (TNr. 2 in der Tabelle): Verlauf der Partikelanzahlkonzentration in der Rußabfüllung, Halle und Außenluft (während der Nacht wurde das Messgerät ebenfalls in der Halle in der Nähe des Eingangs betrieben).

füllung betrug $5\,800$ Partikel cm^{-3} in der ersten Nacht und $5\,600$ Partikel cm^{-3} in der zweiten Nacht (01:00 bis 7:00 Uhr). In der Halle betrug die Hintergrundkonzentration $8\,600$ und $8\,300$ Partikel cm^{-3} über diesen Zeitraum (siehe Tabelle). Während der Arbeitszeiten betrug die mittlere Partikelkonzentration in der Rußabfüllung $19\,200$ Partikel cm^{-3} am ersten Tag und $19\,500$ Partikel cm^{-3} am zweiten Tag. In der Halle wurden Konzentrationen von $20\,300$ am ersten Tag und $18\,800$ Partikel cm^{-3} am zweiten Tag gemessen.

Die im Vergleich zu den Hintergrundwerten höheren Partikelkonzentrationen während der Arbeitszeit stammen hauptsächlich von Einträgen in der Außenluft. Insbesondere in der Zeit von 10:30 bis 11:30 Uhr wurden stark erhöhte Konzentrationen beobachtet. Das Maximum der Partikelgrößenverteilung lag bei Partikeln mit Durchmessern < 10 nm.

Die mittlere Konzentration von A-Staub betrug $14\ \mu\text{g m}^{-3}$, die mittlere E-Staub-Konzentration $20\ \mu\text{g m}^{-3}$. Auch hier lagen die gemessenen A- und E-Staub-Konzentrationen während der ganzen Messung unterhalb der Arbeitsplatzgrenzwerte.

3.3 Arbeitsplatz 3: Polieren von Autolacken mit Nanopolitur

Das beprobte Unternehmen versiegelt Autolacke mit einer Politur, die als „Nanoversiegelung“ ausgelobt wird. Die Versiegelung besteht aus zwei Komponenten, die aufgetragen und abgerieben werden. Komponente 1 (Nano-Basis) besteht aus Lösemitteln, Komponente 2 (Nano-Netzwerk) aus Silanonen und Siliconderivaten in organischen Lösemitteln. In welcher Form eventuelle Nanomaterialien vorliegen, geht aus der Produktbeschreibung nicht hervor.

Aufgrund der winterlichen Witterung waren keine längeren Außenmessungen durchführbar. Während der Messung im Innenraum wurde die Außenluft zum Vergleich mehrfach mit dem tragbaren CPC überprüft, wobei Partikelkonzentra-

tionen von bis zu $15\,000$ Partikel cm^{-3} gemessen wurden. Die Halle hat drei Tore, die am Messtag arbeitsbedingt teilweise geöffnet waren. Das Öffnen des Hallentores in der Zeit von ca. 15:00 bis 14:55 Uhr führte zu einer guten Durchlüftung der Halle. Eine raumlufttechnische Anlage ist nicht vorhanden.

In Bild 2 ist der zeitliche Verlauf der Partikelanzahlkonzentrationen am Arbeitsplatz und in der Halle in Tornähe dargestellt. Die Zeiten, in denen die Nanopolitur angewendet wurde, sowie die, in denen die Hintergrundwerte bestimmt wurden, sind in Bild 2 gekennzeichnet. Als Bezug für die Arbeitsplatzmessungen wurde die mittlere Hintergrundkonzentration zwischen 11:00 bis 12:30 Uhr gewählt. Am Arbeitsplatz betrug sie $32\,600$ Partikel cm^{-3} und in der Halle in Tornähe $26\,100$ Partikel cm^{-3} .

Am Arbeitsplatz wurden bis $375\,000$ Partikel cm^{-3} als Konzentrationsspitzen beobachtet, die der Einsatz eines Staubsaugers (13:00 Uhr) und Schweißen in der Nebenhalle (15:54 Uhr) verursachte. Bei den eigentlichen Tätigkeiten mit der Nanopolitur wurden keine erhöhten Konzentrationen gemessen. Hier lag die mittlere Konzentration bei $41\,500$ Partikel cm^{-3} mit einem mittleren Durchmesser von 23 nm. Da die verwendete Nanoversiegelung als Lösung aufgetragen wird, kommt es zu keiner signifikanten Freisetzung von nanoskaligen Partikeln. Die aus anderen Prozessen (Staubsauger, Schweißarbeiten) freigesetzten Partikel überwiegen deutlich.

3.4 Arbeitsplatz 4: Polieren von Autolacken mit Nanopolitur

Hierbei handelt es sich ebenfalls um einen Kfz-Betrieb, der Lackveredelung von Fahrzeugen betreibt. In der Trockenkabine existiert eine Absauganlage, die allerdings am Messtag nicht in Betrieb war. Ein mit einem Heizölbrenner betriebenes Heizgebläse erwärmt die Hallenluft. Durch die Heiz-

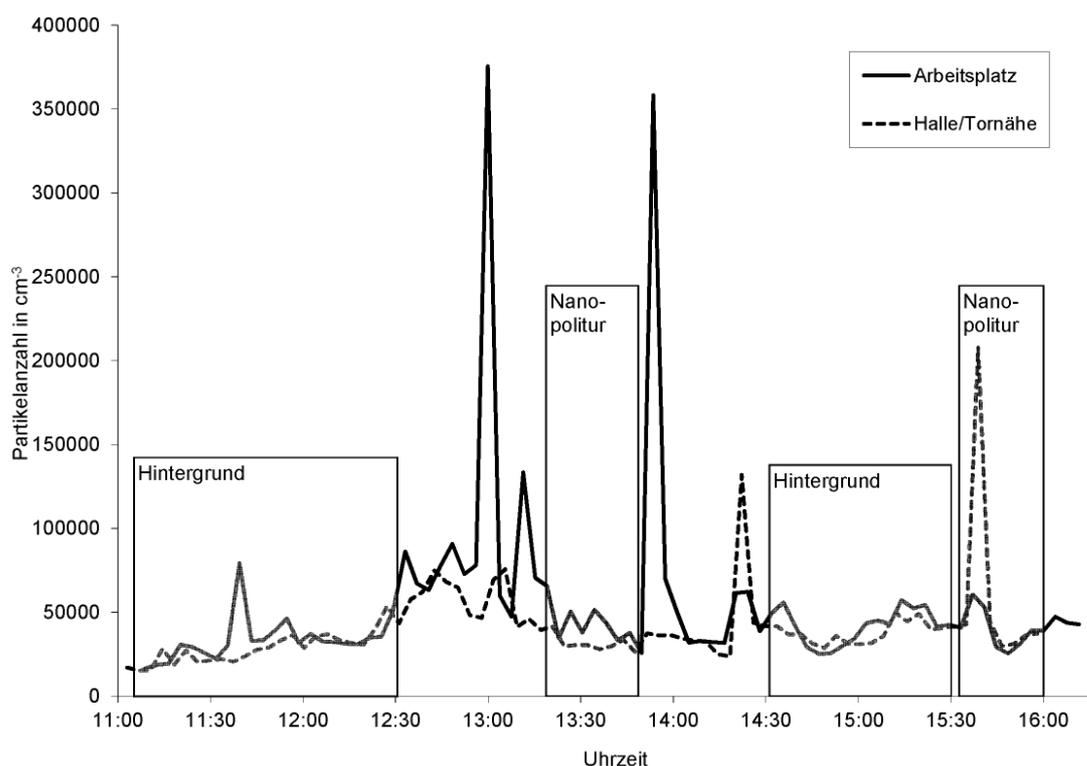


Bild 2. Anwendung von Nanopolitur zur Kfz-Lackveredelung (Tabelle, Nr. 3): Verlauf der Partikelanzahlkonzentration in der Halle und am Arbeitsplatz.

anlage mit Ölbrenner werden große Mengen Partikel im nanoskaligen Bereich freigesetzt, wobei bis zu 300 000 Partikel cm^{-3} direkt an der Heizanlage gemessen werden.

Während der Messung im Innenraum wurde die Außenluft mehrfach mit dem tragbaren CPC überprüft. Die maximalen Außenmesswerte lagen bei 15 000 Partikel cm^{-3} . Die Hintergrundkonzentration im Eingangsbereich der Halle betrug 217 000 Partikel cm^{-3} mit einem mittleren Durchmesser von 16 nm. Im Arbeitsbereich betrug die Hintergrundkonzentration 196 000 Partikel cm^{-3} mit einem mittleren Durchmesser von 15,6 nm. Diese hohen Werte ultrafeiner Partikel verursachte eindeutig die Heizungsanlage.

Beim Versiegeln des Lacks konnten keine erhöhten Partikelkonzentrationen gemessen werden, da die Hintergrundkonzentration schon so hoch ist, dass freigesetzte synthetische Nanopartikel nicht auffallen. Die mittlere A- und E-Staubkonzentration liegt mit 52 bzw. 322 $\mu\text{g m}^{-3}$ noch deutlich unter dem Arbeitsplatzgrenzwert; die hohe Partikelanzahlkonzentration überwiegt jedoch die durch den eigentlich zu betrachtenden Arbeitsgang freigesetzten nanoskaligen Partikel.

3.5 Arbeitsplatz 5: Herstellung von Nanomaterialien aus Zeolithen

Die untersuchte Firma stellt poröse Nanomaterialien auf der Basis von nanokristallinen Zeolithen her. Diese sogenannten Nanozeolithe haben, je nach Anwendungsbereich, Partikeldurchmesser von 80 bis 300 nm. An vier verschiedenen Messorten in der Firma wurden jeweils die Partikelkonzentrationen bei unterschiedlichen Tätigkeiten gemessen:

- Messort 1 – Die Messgeräte wurden neben einer kleinen Waage auf einem Labortisch aufgestellt, der als Arbeitsplatz zum Wiegen und Messen der Nanoprodukte dient.
- Messort 2 – Die Geräte wurden im angrenzenden Labor aufgestellt. In ca. 20 cm Abstand von den Ansaugköpfen ver-

trieb ein Mitarbeiter eine Partikelmischung (Partikelgröße im μm -Bereich) in einer Reibschale.

- Messort 3 – Im selben Laborraum wurden die Messgeräte auf einer Anrichte neben einigen mit Nanomaterial beschichteten Blechen aufgestellt, die dort getrocknet wurden.
- Messort 4 – In einem weiteren benachbarten Labor wurden die Geräte wieder auf einem Labortisch aufgestellt. Durch einen Mitarbeiter wurden nacheinander fünf verschiedene Flaschen, die nanoskaliges Pulver enthalten, geschlossen geschüttelt, geöffnet und direkt vor die Ansaugköpfe der Messgeräte gehalten. Am selben Messort wurde danach ein Staubsauger auf dem Boden für kurze Zeit in Betrieb genommen.

Die Hintergrundkonzentration an Messort 1 betrug aufgrund einer Raumluftfilterung nur 700 Partikel cm^{-3} mit minimalen Konzentrationen von 610 und einer maximalen von 990 Partikel cm^{-3} ; im benachbarten Labor wurden ca. 400 bis 500 Partikel cm^{-3} gemessen.

Wie in Bild 3 deutlich wird, zeigten sich bei den ersten drei Messorten bzw. Tätigkeiten (Waage, Mörsern in Reibschale, beschichtete Bleche) in der Zeit von 10:51 bis 10:47 Uhr nur geringe Konzentrationserhöhungen. Beim Mörservorgang (Messort 2) schwankten die Konzentrationen am stärksten und stiegen von den anfänglichen Hintergrundwerten von 700 Partikel cm^{-3} auf Werte bis 1 120 Partikel cm^{-3} .

Die auffälligsten Konzentrationsspitzen verursachten die geöffneten Flaschen mit Nanopartikelpulver am Messort 4. Die höchsten Konzentrationen lieferte allerdings der Staubsauger um 11:06 Uhr mit einem Wert von 66 900 Partikeln cm^{-3} . Bei den Messungen neben der Waage, beim Mörsern und neben den beschichteten Blechen wichen die Konzentrationen bei allen Partikelgrößen nicht von der Hintergrundkonzentration ab.

Die Konzentrationserhöhungen, die durch die geöffneten Pulverfläschchen auftraten, waren nur kurzzeitig stark. Die

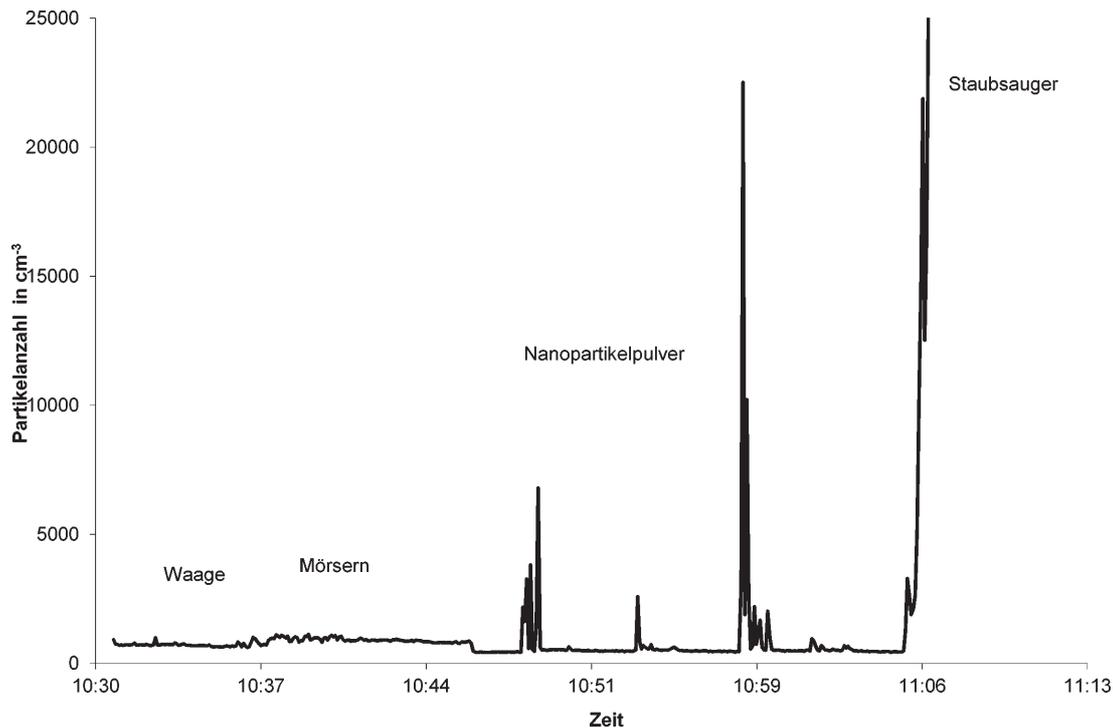


Bild 3. Partikelkonzentrationen bei Tätigkeiten mit Nano-Zeolithen (Nr. 5 in der Tabelle). Der starke Anstieg um 11:06 Uhr stammt von einem Staubsauger.

nachgestellten Tätigkeiten wurden für Versuchszwecke stark übertrieben (worst case), da normalerweise bei diesen Arbeitsvorgängen vorsichtiger bzw. im Abzug gearbeitet wird. So kann davon ausgegangen werden, dass die Mitarbeiter im „Normalbetrieb“ keinen signifikant erhöhten Nanopartikelkonzentrationen ausgesetzt sind.

3.6 Arbeitsplatz 6: Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen (SWCNT)

Betrachtet wird ein Arbeitsplatz, an dem einwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (single wall carbon nanotubes, SWCNT) synthetisiert werden. Hierbei werden die SWCNT aus Methan in Gegenwart von Ferrocen als Katalysator bei hohen Temperaturen erzeugt (siehe Foto in Bild 4).

Die Messung der Partikelkonzentration erfolgte etwa in Einatemhöhe an den jeweiligen Messorten im Abstand von ca. 20 cm von der Emissionsquelle. Nachdem die Apparatur konditioniert war, wurde zuerst der Katalysator (Ferrocenpulver) am linken Glasrohr eingebracht. Später wurden dann die Targets, auf denen sich die SWCNT abscheiden, auf der rechten Seite ein- und ausgebracht. Gegen Ende der Messung wurden noch höhere Gasflüsse (Methan bzw. Argon) eingestellt.

Der zeitliche Gesamtverlauf der Partikelkonzentrationen ist in Bild 4 dargestellt. Da die Raumluft mit einer sehr hohen Luftwechselrate gefiltert wird, lagen die Partikelkonzentrationen unter $10 \text{ Partikel cm}^{-3}$. Wie ersichtlich, gab es aber bei den einzelnen Aktivitäten kurze Konzentrationsspitzen bis ca. $2.500 \text{ Partikel cm}^{-3}$. Überraschend war, dass bereits beim Einbringen des Ferrocens Nanopartikel emittiert werden. Die Konzentrationserhöhungen durch die kurzzeitige Öffnung der Glasrohre waren deutlich erkennbar, aber nicht sehr hoch. Ob es sich hierbei um freigesetzte SWCNT oder andere Nanopartikel handelt, wurde nicht näher untersucht.

4 Schlussfolgerung

Die Ergebnisse der einzelnen Arbeitsplatzuntersuchungen ergaben, dass die Exposition durch synthetische Nanopartikel bei Einhaltung der Arbeitsschutzrichtlinien eher als gering zu bewerten ist. Anders verhält es sich im Falle der Synthese von SWCNT, bei der eine Bewertung aufgrund dieser Ergebnisse nicht möglich ist, da keine Fasermessungen durchgeführt wurden. Geschlossene Systeme bei der Herstellung und geeignete Absaugung bei der Verarbeitung von Nanopartikeln können eine Emission weitgehend vermeiden.

Anders verhält es sich mit ultrafeinen Partikeln aus Prozessen und Quellen, die nicht mit der Herstellung, Verarbeitung und Anwendung von synthetischen Nanopartikeln verbunden sind. Hier sind vor allem Verbrennungsprozesse in der Außenluft (Verkehrsemissionen) und Heizungsanlagen verantwortlich. Eine besonders starke Quelle bilden auch Schweißprozesse.

Die beiden Messungen in der Firma der Nanopartikelherstellung (Arbeitsplatz 5) und im Labor bei der SWCNT-Herstellung (Arbeitsplatz 6), zeigen sehr interessante Verläufe an. In beiden Fällen war zu sehen, dass dank der vorgenommenen Schutzmaßnahmen, insbesondere aufgrund der hohen Luftaustauschrate durch die Lüftungsanlage, die Hintergrundkonzentration sowie die entstehenden Nanopartikelkonzentrationen vergleichsweise niedrig gehalten werden konnten. Im Vergleich zum Betrieb von elektrischen Geräten und zur Außenluft sind die Konzentrationen am Arbeitsplatz in diesen Fällen gering. Beim Öffnen der Glasrohre bei der SWCNT-Produktion traten zwar kurzzeitige Konzentrationen bis zu $2.500 \text{ Partikel cm}^{-3}$ auf, aber durch das Tragen von P3-Masken kann hier die Exposition vermieden werden. Im Rahmen der Nanopartikelherstellung war ein Anstieg der Konzentrationen beim Öffnen der Pulverfläschchen zu beobachten. Allerdings wurden die nachgestellten

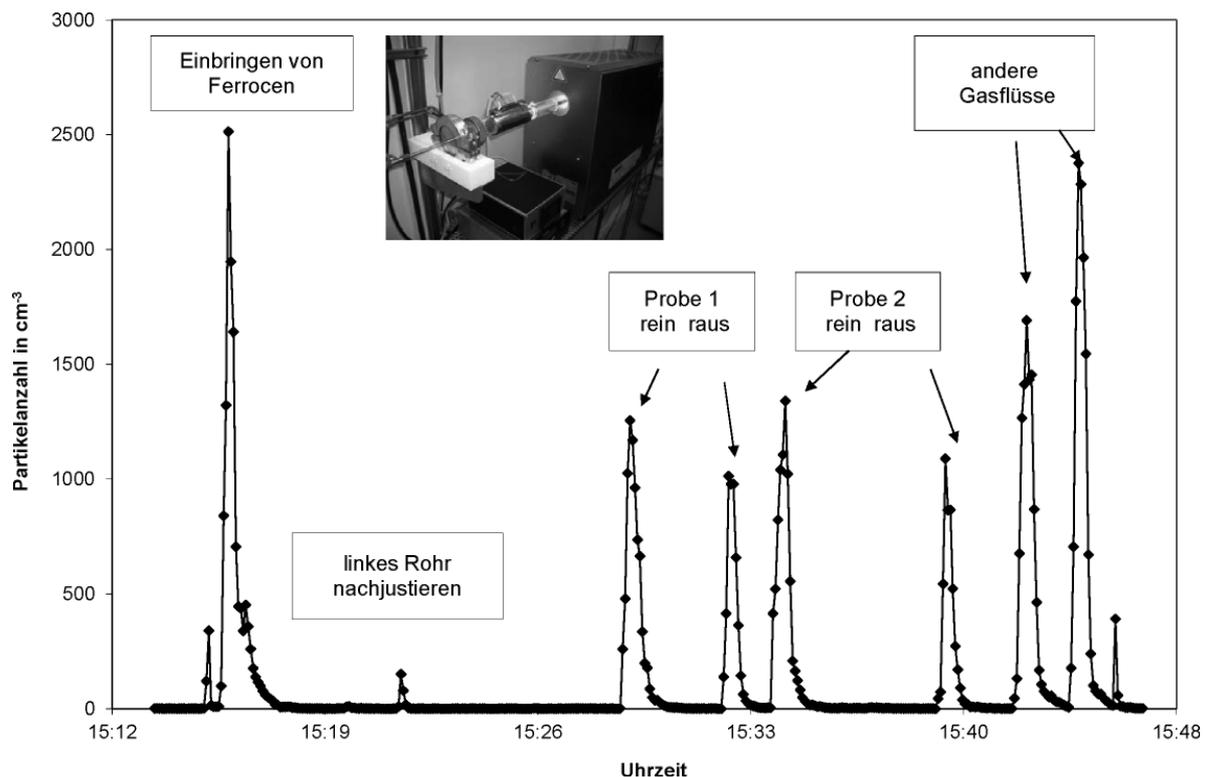


Bild 4. Partikelkonzentrationen bei der Herstellung von SWCNTs (Nr. 6 in der Tabelle). Das Foto zeigt den experimentellen Aufbau. Von der linken Seite erfolgt die Einbringung des Katalysators, auf der rechten Seite werden die SWCNT entnommen.

Tätigkeiten bewusst übertrieben durch starkes Schütteln der Fläschchen vor dem Öffnen. Üblicherweise werden diese Arbeitsvorgänge vorsichtiger und im Abzug ausgeführt. Die bisher eingesetzten Schutzmaßnahmen (Filtermasken, Arbeiten im Abzug, Lüftungsanlagen) der untersuchten Arbeitsplätze scheinen ausreichend, allerdings sollten diese bei der SWCNT-Herstellung auch bei der Einführung des Katalysators verwendet werden, da bereits hier offensichtlich Nanopartikel freigesetzt werden.

Eine Studie der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin kommt zu dem Ergebnis, dass im direkten Arbeitsumfeld, wo Nanopartikel, Nanofasern oder Nanopulver hergestellt und aufbereitet werden, keine signifikante Erhöhung der Partikelanzahl vorliegt, solange die Schutzmaßnahmen (Arbeiten in geschlossenen Systemen, Abzugshaube) eingehalten werden [4]. Auch Messungen in einer Fulleren-Fabrik im Rahmen einer Studie in Japan ergaben während verschiedener Arbeitstätigkeiten keine auffallende Erhöhung der Partikelfraktion < 50 nm. Erst bei Betrieb eines Staubsaugers stiegen die Partikelkonzentrationen an [5]. Auch andere Studien am Arbeitsplatz zeigen, dass nicht die Mitarbeiter in der künstlichen Nanopartikelproduktion, sondern vor allem Mitarbeiter an Arbeitsplätzen, an denen ultrafeine Partikel ungewollt entstehen, exponiert sind. So sind z. B. das Personal im Operationssaal durch Elektrokauterisation [6], Arbeiter beim Bau von Asphaltstraßen [7] oder in einer Raffinerie in der Nähe von Brennöfen [8] sehr hohen Konzentrationen ultrafeiner Partikel ausgesetzt. Einschränkend muss aber darauf hingewiesen werden, dass hier nur Ergebnisse zu den Partikelanzahlkonzentrationen bzw. der Partikelverteilung erhoben wurden. Wichtig wären darüber hinaus aber auch Kenntnisse zur Struktur und Zusammensetzung der jeweiligen Partikel, um gesundheitliche Risiken

besser abschätzen zu können, da zu erwarten ist, dass unterschiedliche Nanomaterialien auch unterschiedliche gesundheitliche Auswirkungen haben werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass, insbesondere aufgrund der begrenzten Datenlage zur Exposition und zu den Wirkungen von Nanopartikeln bei jedem direkten Umgang entsprechende organisatorische und technische Arbeitsschutzmaßnahmen ergriffen werden sollten.

Danksagung

Wir bedanken uns beim Bayerischen Staatsministerium für Arbeit und Sozialordnung, Familie und Frauen für die Förderung dieser Studie. Herrn *Isak Qorolli* danken wir für die Unterstützung bei den Messungen und allen beteiligten Firmen für die hervorragende Kooperation.

Literatur

- [1] Empfehlung der Kommission vom 18. Oktober 2011 zur Definition von Nanomaterialien (2011/696/EU). ABl. EU (2011) Nr. L 275, S. 38-40.
- [2] *Brouwer, D.*: Exposure to manufactured nanoparticles in different workplaces. *Toxicology* 269 (2010) Nr. 2-3, S. 120-127.
- [3] *Brouwer, D.; van Duuren-Stuurman, B.; Berges, M.; Jankowska, E.; Bard, D.; Mark, D.*: From workplace air measurement results toward estimates of exposure? Development of a strategy to assess exposure to manufactured nano-objects. *J. Nanopart. Res.* 11 (2009) Nr. 8, S. 1867-1881.

- [4] *Plitzko, S.*: Workplace exposure to engineered nanoparticles. *Inhal. Toxicol.* 21 Suppl. 1 (2009) S. 25-29.
- [5] *Fujitani, Y.; Kobayashi, T.; Arashidani, K.; Kunugita, N.; Suemura, K.*: Measurement of the physical properties of aerosols in a fullerene factory for inhalation exposure assessment. *J. Occup. Environ. Hyg.* 5 (2008) Nr. 6, S. 380-389.
- [6] *Brüske-Hohlfeld, I.; Preissler, G.; Jauch, K. W.; Pitz, M.; Nowak, D.; Peters, A.; Wichmann, H. E.*: Surgical smoke and ultrafine particles. *J. Occup. Med. Toxicol.* 3:31 (2008). DOI: 10.1186/1745-6673-3-31
- [7] *Elihn, K.; Ulvestad, B.; Hetland, S.; Wallen, A.; Randem, B. G.*: Exposure to ultrafine particles in asphalt work. *J. Occup. Environ. Hyg.* 5 (2008) Nr. 12, S. 771-779.
- [8] *Miller, A.; Drake, P. L.; Hintz, P.; Habjan, M.*: Characterizing exposures to airborne metals and nanoparticle emissions in a refinery. *Ann. Occup. Hyg.* 54 (2010) Nr. 5, S. 504-513.