



Nanotechnologie

Beoordeling van de blootstelling

Meetmethoden

Roger Grosjean

Laboratorium

AD Toezicht Welzijn op het Werk



Nanodeeltjes

- **Nanodeeltjes zijn ouder dan de mensheid: bosbranden, vulkaanuitbarstingen**
- **Talrijke industriële processen (lassen, verbrandingsmotoren, laserprinten, ...) genereren nanodeeltjes. Inzicht in deze processen is het vertrekpunt voor de preventieve aanpak van de risico's inzake nanotechnologie (= intentionele productie en gebruik van zeer kleine deeltjes).**



Blootstellingsroutes in het werkmilieu

- **Inhalatie**
- **Blootstelling langs de huid**
- **Ingestie**

Zwaartepunt zal liggen bij blootstelling door inhalatie = aanwezigheid in de ademzone



“Klassieke” benadering deeltjes in de arbeidshygiëne

- De verschillende relevante deeltjesfracties in de arbeidshygiëne zijn vastgelegd in de EN 481.
- De eenheden zijn “massa – volume” eenheden.
- Het inhalatierendement ten opzichte van de aanwezige hoeveelheid (uitgedrukt in massa / volume - eenheden) en de verschillende subfracties worden kwantitatief beschreven in functie van de afmetingen van de deeltjes voor verschillende oriëntaties en windsnelheden.

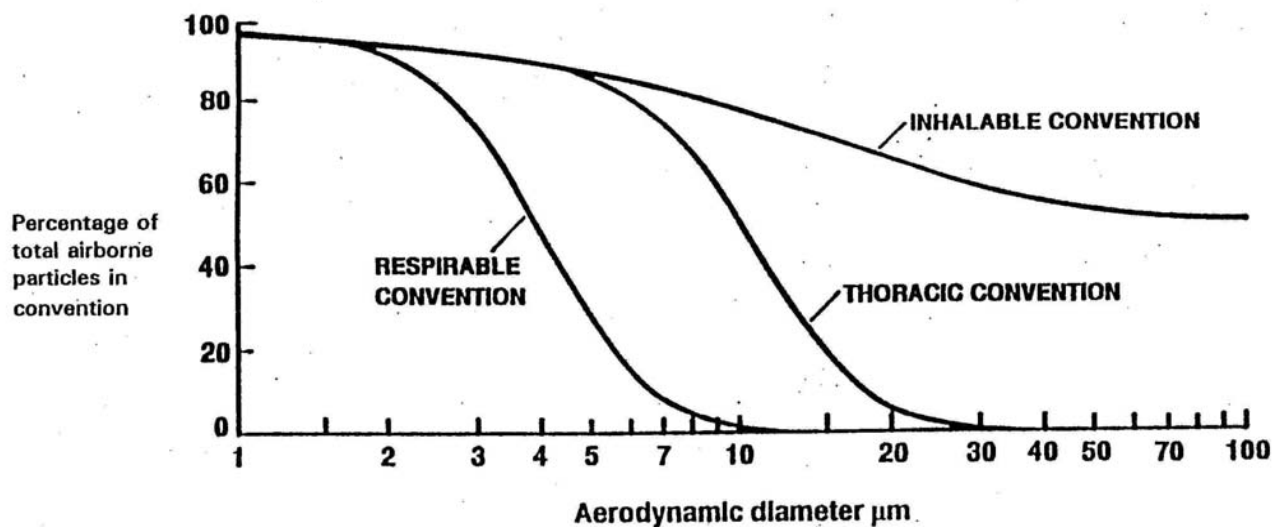


Figure 1: The inhalable, thoracic and respirable conventions as percentages of total airborne particles



Inhaleerbare fractie AH

- Meestal biologisch relevante fractie: deeltjes die het hoofd kunnen binnenkomen door te ademen langs neus en mond.
- Zowel lokale (plaats van afzetting) als systemische (op een verschillende plaats) effecten al of niet na metabolisering worden in rekening gebracht.
- Monsterneming meest geschikt: IOM, CIS (GSP), button sampler.
- Ongeschikt: “Amerikaanse” cassettes.



Thoracale fractie AH

- Alles wat voorbij het strottenhoofd geraakt.
- Alleen voor katoenstof, zwavelzuur.
- Komt +/- overeen met PM_{10} : “fijn stof” in terminologie leefmilieu.



Inadembare (alveolaire, respirabele) fractie (AH)

- effecten ter hoogte van longalveolen.
- is slechts voor een beperkt aantal agentia van belang (kwarts, dieselrook, ...).
- monsterneming: meestal cyclonen.



Selectie meetapparatuur voor deeltjes

- Meestal is de sequentie: meting = monsterneming + analyse + berekening van het resultaat (+ rapportering)
- Monsterneming voor klassieke bepalingen: originele matrix = lucht; overbrenging naar “nieuwe” matrix, zeer vaak filter die geanalyseerd wordt (weging; elementairanalyse; extractie)
- Voor beeldvorming, aantallen en oppervlakte van zeer kleine deeltjes: zo weinig mogelijk manipulatie (hetgeen iedere vorm van monstervoorbereiding problematisch maakt voorbeeld vacuüm....)



Dosis

- Traditionele benadering: “**massa**”. Dit vertaalt zich in grenswaarden uitgedrukt in massa/volume – eenheden zoals mg of μg per m^3 over een bepaalde referentieperiode.
- Recent: voor deeltjes $< 0,1 \mu\text{m}$: aantal of oppervlakte ingenomen door deeltjes (gelinkt aan oppervlakteverschijnselen).
- Grenswaarden voor zeer kleine deeltjes? (oppervlakte ingenomen in verschillende compartimenten van de longen: tracheobronchiaal, alveolair?)
- Aantallen deeltjes per volume-eenheid. Informatieve waarde?
- **Vezels**: aantal vezels is bepalend voor risico.



Oppervlakte

- **Uit testen met proefdieren weet men dat zeer fijn verdeelde “inert” geachte materialen kunnen leiden tot allerlei aandoeningen: ontstekingen, vorming van littekenweefsel, kanker; ...**
- **Men schrijft dit toe aan allerlei verschillende mechanismen die verband houden met het zeer grote specifieke oppervlak.**



Belangrijk!

- De verdeling in functie van de afmeting verschilt grondig naargelang de gebruikte parameter: **massa of aantallen deeltjes per volume-eenheid.**
- De massa is een driedimensionele functie van de afmeting; de oppervlakte een tweedimensionele.
- In een aërosol is het overgrote deel van de massa geconcentreerd in een relatief beperkt aantal grotere deeltjes



Verhouding massa en oppervlakten

Diameter D in μm 1 μm = 1000 nm	100	10	1	0,1	0,01	0,001
Verhouding massa (deeltje $D_{100\mu\text{m}} = 1$)	1	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}	10^{-12}	10^{-15}
Verhouding oppervlakte (deeltje $D_{100\mu\text{m}} = 1$)	1	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}	10^{-8}	10^{-10}

- Een deeltje met een diameter van 1 μm (= 1000 nm) vertegenwoordigt evenveel **massa** als een miljoen (10^6) deeltjes van 10 nm.
- De oppervlakte van dit miljoen deeltjes van 10 nm is 100 maal groter dan de oppervlakte dat ene deeltje van 1 μm (dat dezelfde massa vertegenwoordigt).



Hoe concentratie nanodeeltjes in lucht beschrijven?

- **Massa/ volume eenheden: in eerste instantie problematisch. Enorme aantallen zeer kleine deeltjes vertegenwoordigen nog steeds zeer weinig massa.**
- **Aantallen deeltjes per volume-eenheid: informatieve waarde ? Aantallen zeer variabel: deeltjes coaguleren zeer snel. Achtergrond??**
- **Oppervlakte per volume: aantrekkelijk (oppervlakteverschijnselen!); oppervlakte minder variabel dan aantallen deeltjes.**

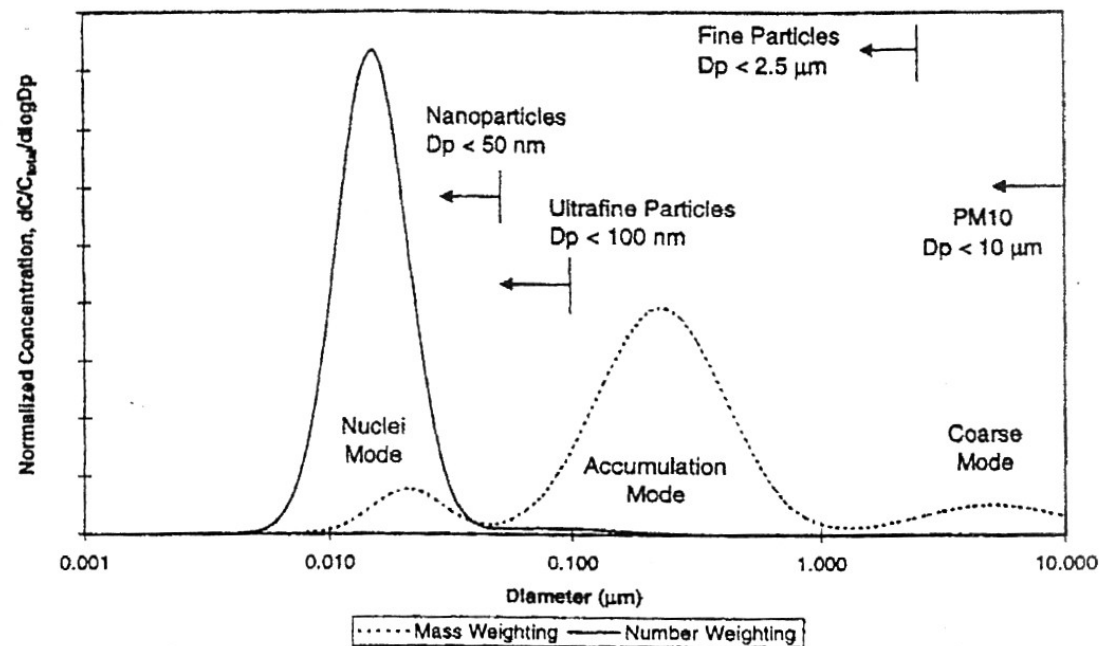
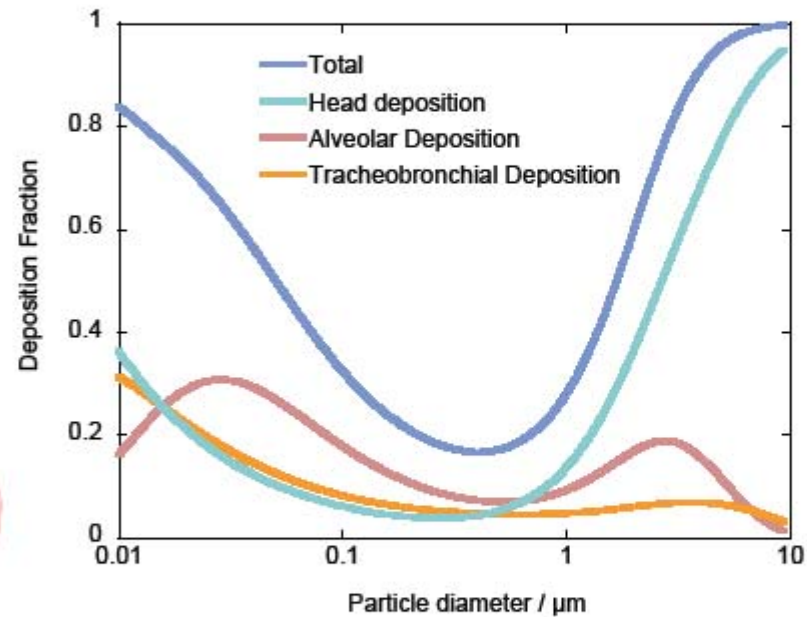
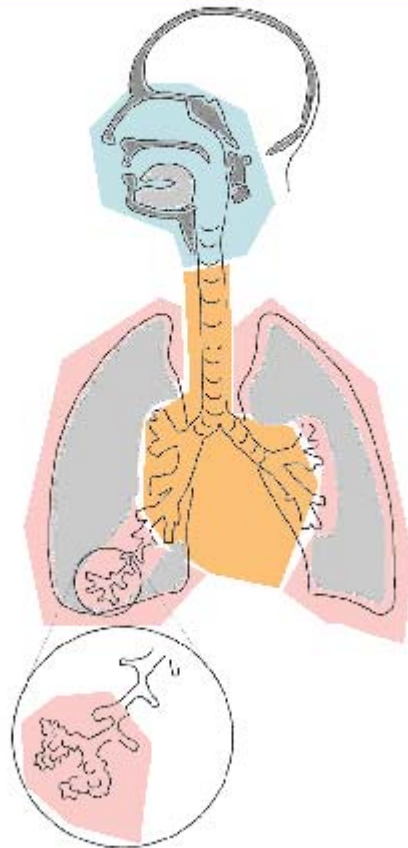


Figure 2-39. Particle size distribution in DE.

Source: Kittelson, 1998.



Particle Deposition in the Lungs



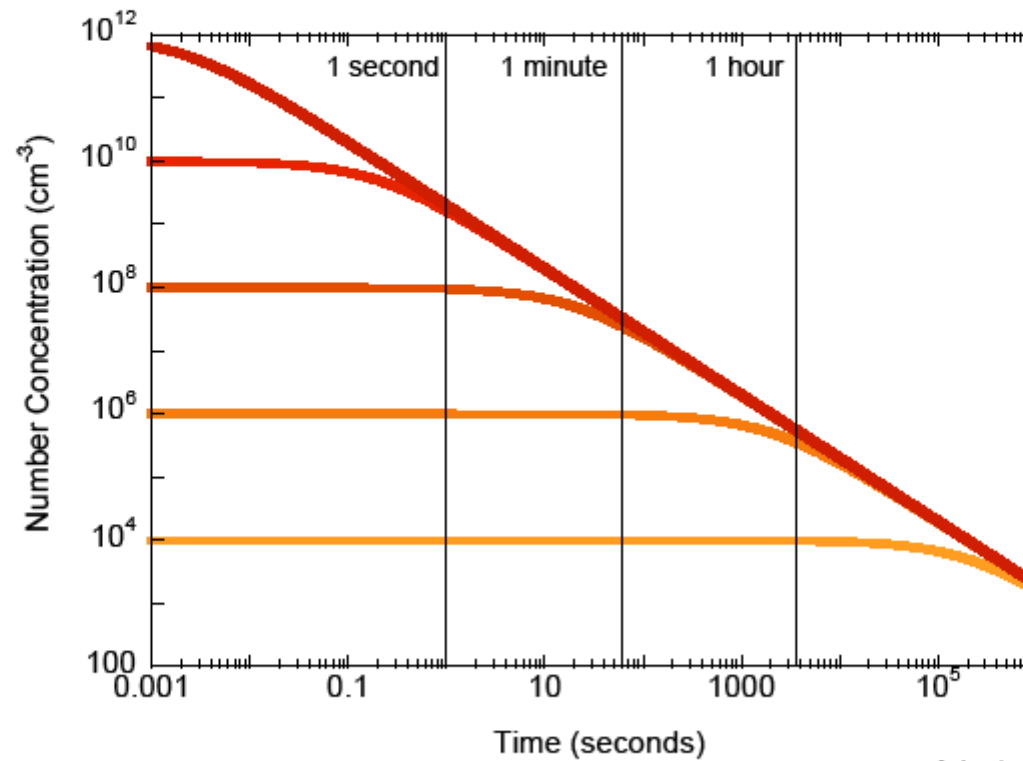
Modeled lung deposition. Mouth and nose breathing, person at rest.

Source: Multiple Pathway Deposition Model (MDEP), CIIT



Airborne nanomaterials transformation

Monodisperse coagulation



Adapted from Hinds (1999)

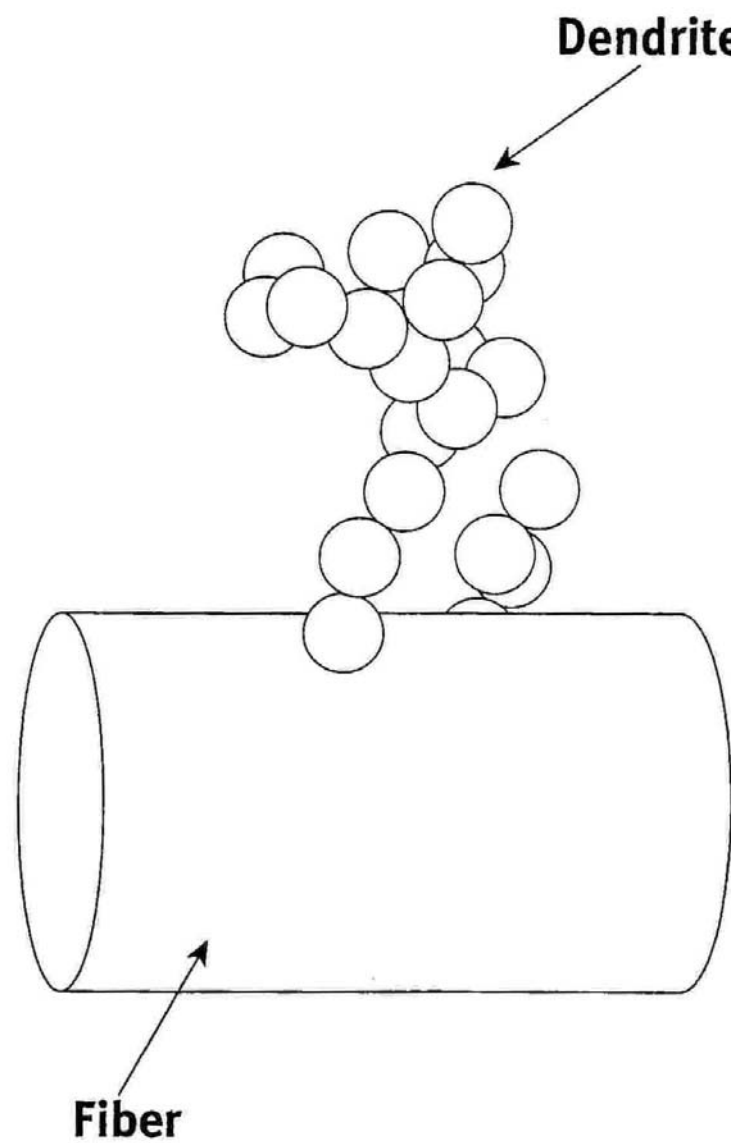
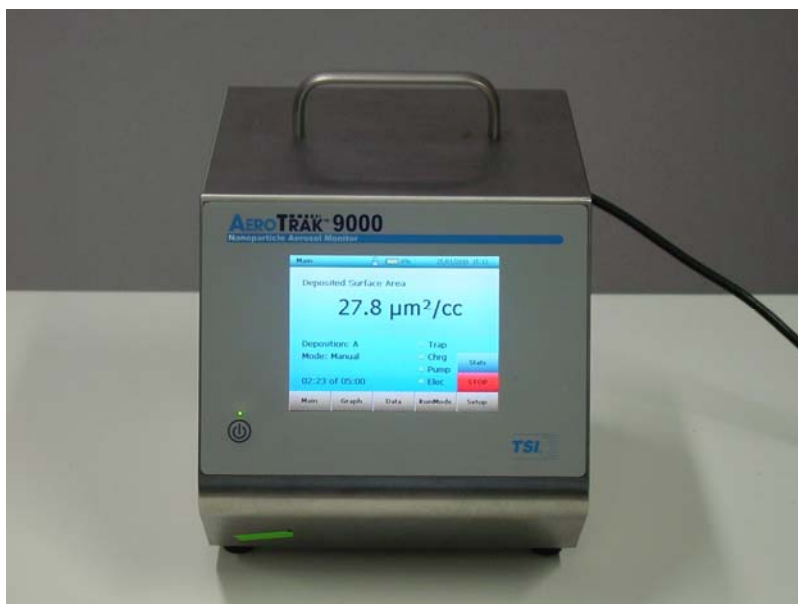


FIGURE 8. Dendrites attached to a filter fiber



AEROTRAK: meting oppervlakte deeltjes per volume





Transmissie-elektronenmicroscop



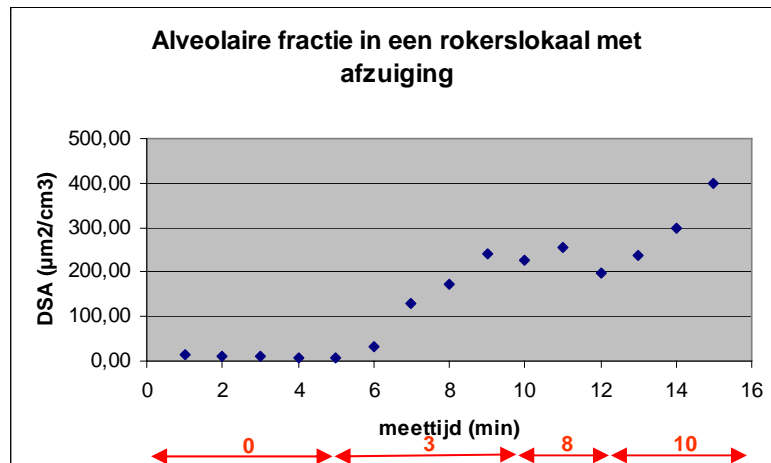


Tot nu toe uitgevoerde metingen

- **Niet-intentioneel aangemaakte nanodeeltjes:**
Laserprinten; lassen; rokerslokaal, bloemmolen, buitenlucht; aanbrengen coatinglagen, gebruik koolzwart,
- **Intentioneel aangemaakte deeltjes**
- **Productie nanodeeltjes zinkoxide, titaandioxide, blootstellingskamer voor proefdieren, koolstofnanobuisjes, clean room,**



A en TB fractie in een rokerslokaal



Stijging met rokersactiviteit

Daling met afzuiging

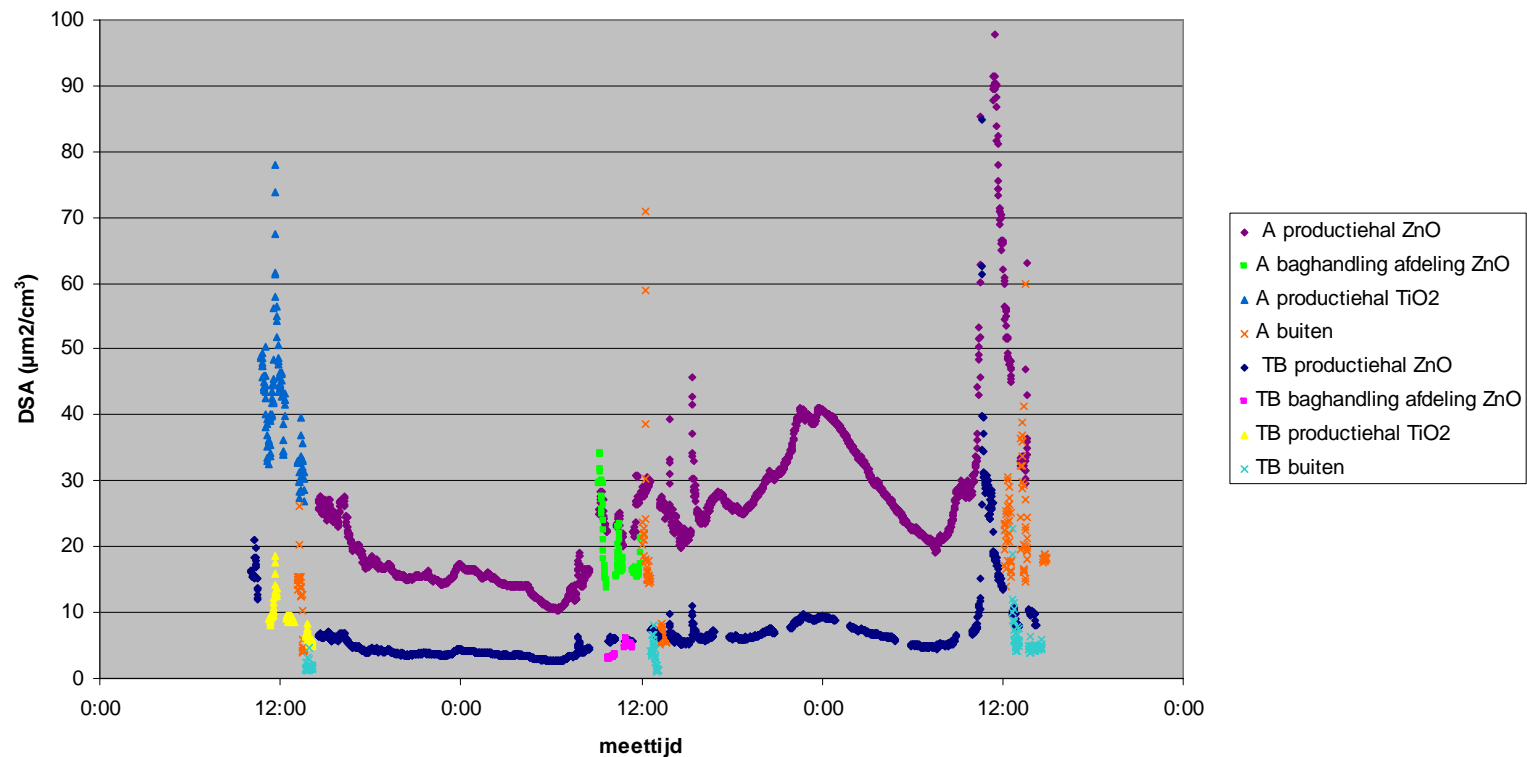
in een rokerslokaal							
zonder afzuiging				met afzuiging			
TB	A	LV	T	TB	A	LV	T
64,45	361,32	34,2	21,6	55,82	146,17	41,6	21,3
in het laboratorium (referentieplaats)							
TB	A	LV	T				
5,02	22,06	49,4	21,6				



A en TB fractie in een venture productieafdeling van nanopartikels

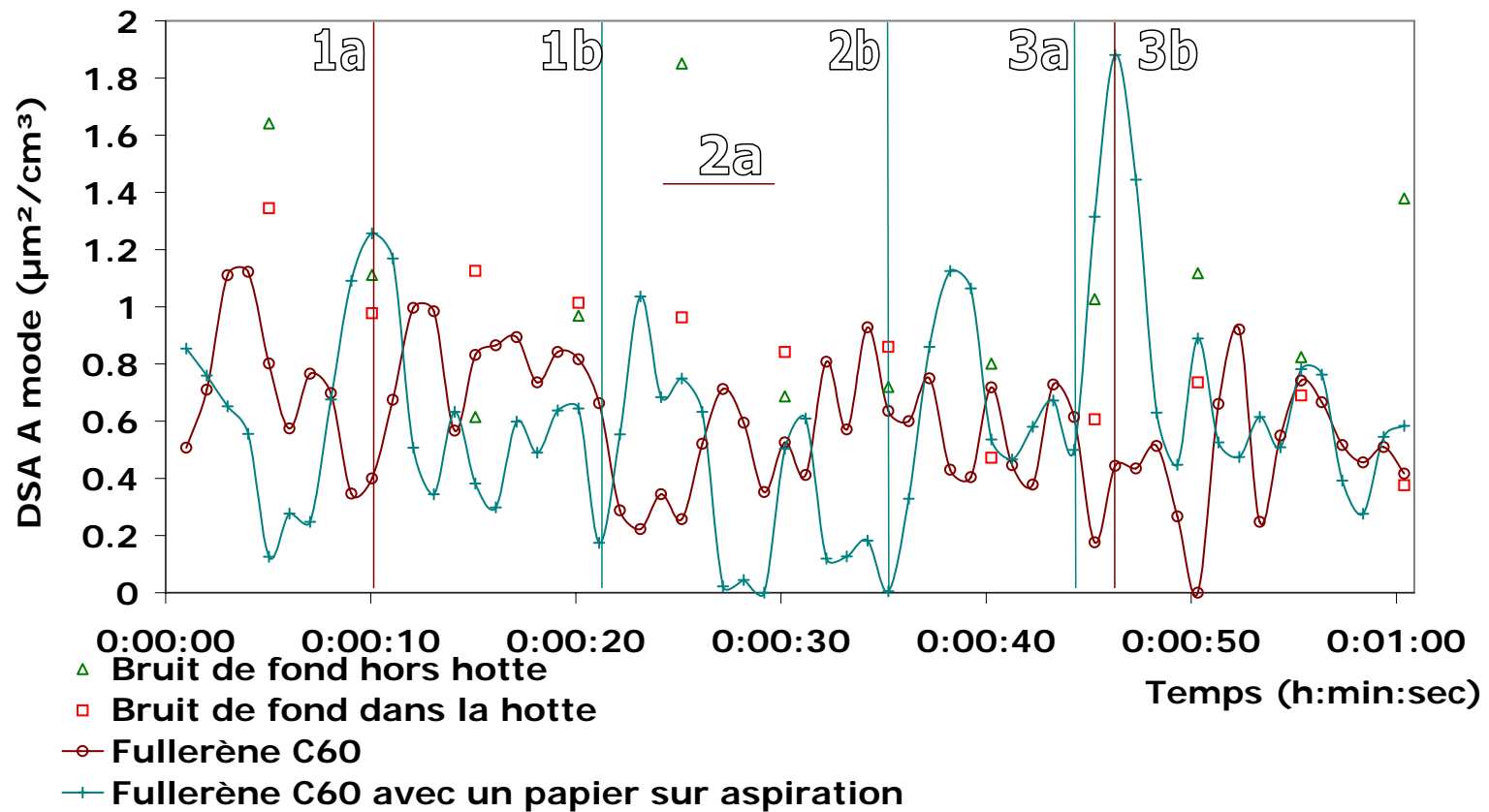
Grafiek 2: De waarden van de alveolaire en de tracheobronchiale fractie in functie van de tijd (3 meetdagen 20/03/07-22/03/07) op verschillende plaatsen tijdens de productie van nanopoeiders.

Schaal: de meetpunten tot $100 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ DSA zijn weergegeven.



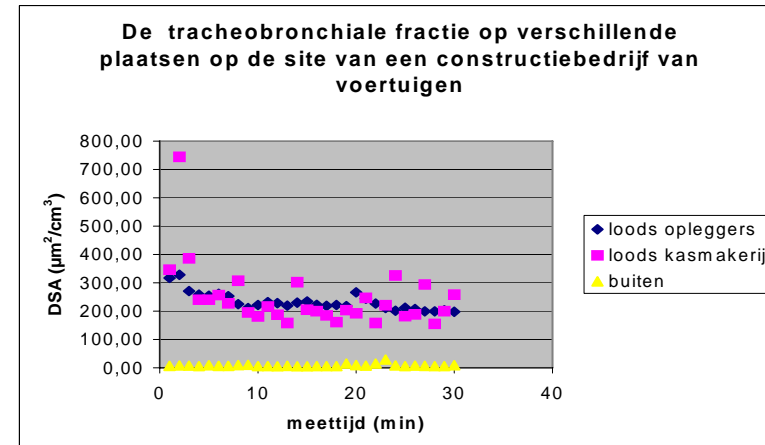
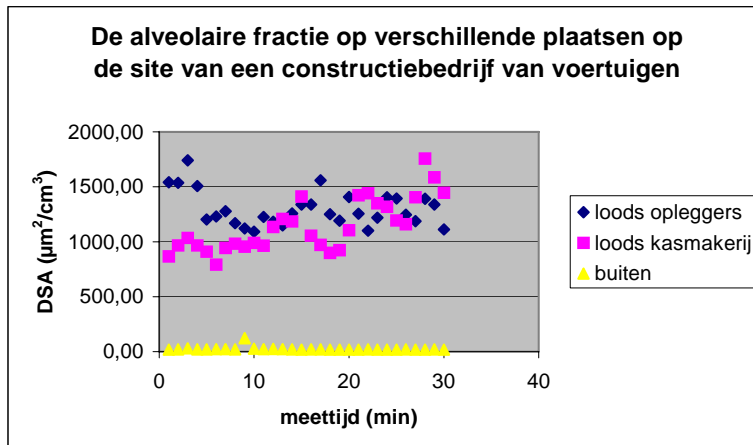


Nanodeeltjes in clean room





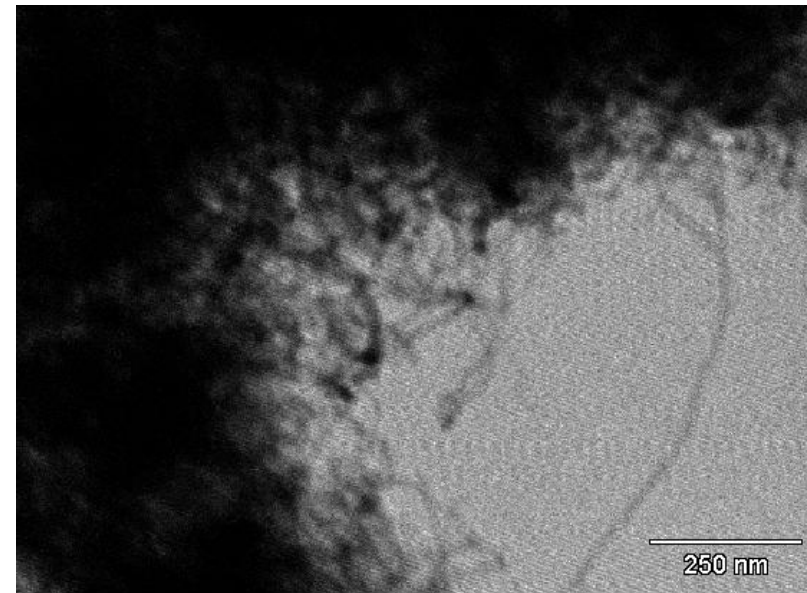
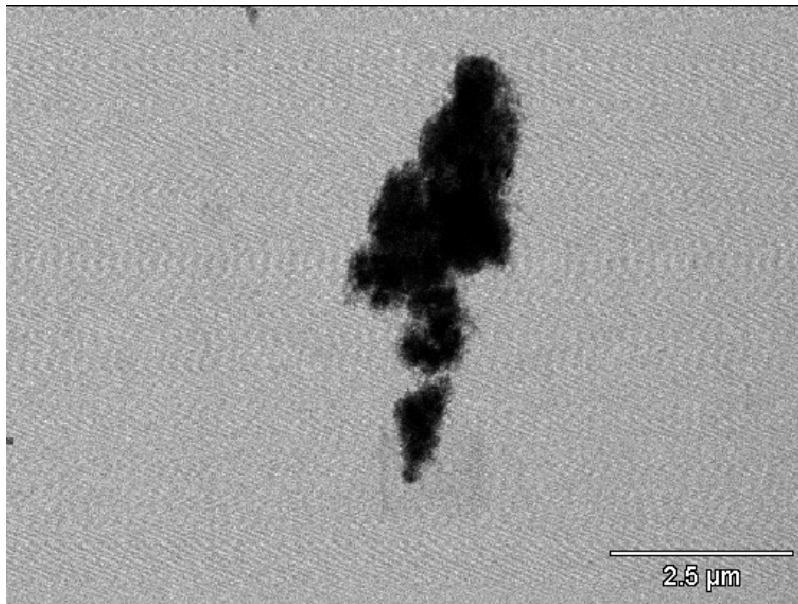
A en TB fractie tijdens lasactiviteiten



Alveolaire fractie ($\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$)			Tracheobronchiale fractie ($\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$)		
opleggers	kasmakerij	buiten	opleggers	kasmakerij	buiten
1299,35	1145,21	23,88	233,19	245,66	8,25



Koolstofnanobuisjes





Uitdagingen voor metingen

- De meeste gebruikte meettoestellen voor nanodeeltjes zijn groot en zwaar.
- Dit betekent dat persoonlijke monsterneming in de ademzone problematisch is.
- Uit “klassieke” arbeidshygiëne weet men: concentratiegradiënten zijn zeer belangrijk (zie lasrook).
- Klassieke monsternemingstechnieken voor deeltjes (gebaseerd op inertie of filtratie) zijn niet zonder meer bruikbaar. Beloftevol: elektrostatische precipitatie, thermoforese?



Open vragen in verband met meettechnieken/ uitdagingen

- **Identiteit/ samenstelling deeltjes blijft hoe dan ook belangrijk (oplosbaarheid, chemische samenstelling, samenstelling fasen...)**
- **Ondanks spectaculaire vooruitgang analytische technieken: detectielimieten vaak nog te hoog om verzamelde deeltjes te analyseren.**
- **Hoe kwantitatief zijn collectietechnieken gebaseerd op preselectietechnieken (om grotere storende deeltjes te elimineren??)**



Dermale blootstelling

- **Penetratie nanodeeltjes doorheen (intacte ?) huid?**
- **Probleem : klassieke monsternemingstechnieken verstoren oorspronkelijke verdeling van deeltjes: deeltjes klitten samen in vloeistoffen.**



Dankwoord

Dank aan de medewerkers Sara De Groot, Aline Demortier en Gianpaolo Vona voor het experimentele werk en de discussies.



Meer weten

- www.nanosafe.org
- De klassieke organisaties voor arbeidshygiëne hebben themapagina's op hun web site over hun onderwerp:
- <http://www.cdc.gov/niosh/>
- <http://www.hse.gov.uk/>
- <http://www.irsst.qc.ca/fr/accueil.html>
- **ISO/TR 12885 Nanotechnologies - Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies (2008)**



www.werk.belgie.be

FEDERALE OVERHEIDSDIENST WERKGELEGENHEID, ARBEID EN SOCIAAL OVERLEG