

Eksponering for nanopartikler i industrien

Virksomhedernes behov for vejledning om arbejdsmiljøproblemer og deres forebyggelse kan ikke dækkes ud fra nuværende viden

Af Thomas Schneider, Keld Alstrup Jensen, Håkan Wallin. Det Nationale Forskningscenter for Arbejdsmiljø (NFA)

Danske virksomheder producerer og bruger nanopartikler. Endnu er det kun få der arbejder med større mængder, men der kommer stadigt flere til. De vil alle have et stort behov for viden og vejledning om hvad der er de praktiske arbejdsmiljøproblemer og hvordan problemerne bedst kan forebygges. En ny rapport viser, at den nødvendige viden for at kunne give konkret vejledning er begrænset [1].

Grænseværdier for nanopartikler i luften

Det har været kendt længe fra arbejdsmiljøet, at indånding af uopløselige partikler kan forårsage alvorlig sygdom. Det ser ud til at effekterne er relateret til størrelse og overfladekemiske processer og ikke så meget til partiklernes masse. Eksisterende lovgivning anvender med få undtagelser massebaserede grænseværdier.

Da nanopartikler eller løse agglomerater af dem har en stor overflade i forhold til deres masse har det været foreslået, at overfladeareal og også faktorer som form og reaktivitet, er afgørende for nanopartiklernes egenskaber. Dette skal indarbejdes i grænseværdisætning for nanopartikler. Det amerikanske arbejdsmiljøinstitut NIOSH har således foreslået en specifik

Små partikler, stor begrebsforvirring

Tekniske nanopartikler er defineret som partikler med mindst én dimension som fysisk er under 100 nm (dvs. de omfatter også fibre og flager) og som er fremstillet med det formål, at give dem specifikke egenskaber som form, overfladeegenskaber og kemiske egenskaber. Tekniske nanopartikler omfatter bl.a. metalliske og keramiske nanopartikler, fullerener, nanorør, hvor de mest kendte er af kulstof. Dertil kommer nanofibre, nanoler, nanokapsler, dendrimerer og kvanteprikker. *Ultrafine partikler* er et udtryk der har været brugt til at beskrive gruppen af luftbårne partikler som er mindre end 100 nm. Betegnelsen »ultrafine« har været brugt i længere tid end »nano«, selvom nanopartikler dog også har været (og stadig er brugt) af partikelforskere til at beskrive atmosfæriske luftbårne partikler, som er mindre end 50 nm. Betegnelsen »ultrafine« bruges ofte for partikler der er opstået som (uønsket) biprodukt ved fx svejsning og forbrænding. Flere typer industripartikler, som med vilje er fremstillet med størrelse i nanoområdet (herunder carbon black som indgår i bildæk mm., silica røg der fx tilsat cement har betydet lidt af en revolution inden for betonområdet, visse former for TiO₂ til UV filtre) benævnes også ofte som »ultrafine«. Inden for kolloidkemien har man i lang tid fremstillet og arbejdet med to-fase systemer, hvor den dispergerede fase består af faste partikler i nanostørrelse (*kolloider*). Efterhånden anvendes betegnelsen *nanopartikler* dog ofte som en fælles betegnelse for partikler under 100 nm, uanset deres oprindelse.

massebaseret grænseværdi for ultrafin TiO₂ (primære partikler mindre end 100 nm også selv om de forekommer som agglomerater) som er en faktor 15 lavere end den der gælder for andre former for TiO₂.

Nanopartikler som er deponeret i lungen kan trænge ud i kroppen, og jo mindre de er desto hurtigere. Det er sandsynligt at optagelse fra mave og tarm eller fra hud sker ganske langsomt, men der er behov for mere forskning på disse områder og specielt hvilke partikelegenskaber som har betydning for optagelsen. Det samme gælder optagelse af nanopartikler i lugteslimhinden i næsen og transport gennem nerverne til hjernen.

Ligesom luftforureningspartikler kan nogle nanopartikler forårsage sundhedseffekter i lungen og i hjertekarsystemet. Et eksempel er kulstof nanorør (eller CNT for Carbon Nano Tubes) der ser ud til at have mange ting fælles med andre uopløselige fibre når de er deponeret i lungen.

Eksponeringsrisiko i industrien

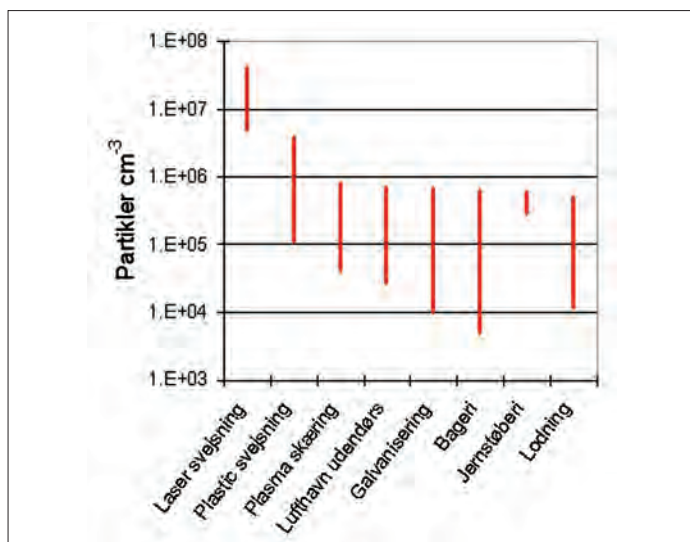
Partikler i nanostørrelse bliver fremstillet i store mængder med konventionelle metoder (fx pigmenter). Overfladebehandling med termiske spray teknikker danner nanopartikler i flammen.

Denne teknik er videreudviklet idet man er begyndt direkte at føde tekniske nanopartikler til flammen fx til belægning med keramiske materialer for at opnå større hårdhed og slidstyrke. Nanopartikler dannes også som uønsket biprodukt når et materiale fordampes og derefter kondenserer (fx svejserøg) eller ved forbrænding (fx dieselmøg). Der findes en del viden om disse konventionelle eksponeringsforhold, se figur 1.

De nye tekniske nanopartikler er først ved at finde vej ud fra forskningslaboratorierne hvor der oftest arbejdes med små mængder under kontrollerede forhold. De få målinger der er publiceret har undertiden kunnet påvise en forøgelse af koncentrationen i de beskæftigedes åndingszone, målt som antal partikler per luftvolumen. Årsagen var ofte en utæthed. Kun sjældent kunne der også ses en øgning af massen af nanopartikler per luftvolumen.

CNT minder i deres form om asbest, men er meget tyndere. Et reb snoet af 100 enkelte CNT der når herfra og til månen fylder i sammenrullet tilstand ikke mere end en dråbe vand. Under produktion og opsamling til bulk pulver danner CNT store agglomerater. Selv meget kraftig mekanisk påvirkning kan ikke bagefter frigøre CNT enkeltvis. Når CNT pulver håndteres, består støvet af agglomerater i form af store, fjerlette fnug (figur 2). Der findes ingen standardmetode til opsamling og kvantificering af disse fnug med relevans for sundhedsrisiko.

Det har været en almindelig påstand, at når en nanopartikel er blevet bundet i en matrix, så udgør den ikke længere en eksponeringsrisiko, men det er ikke givet. For det første kan der ved bearbejdning afgives nanopartikler. For det andet kan det ikke udelukkes at nanopartiklerne, der er indlejret i en større partikel, kan udvise »nanoegenskaber« når den kommer ned i



Koncentration af luftbårne partikler for udvalgte, traditionelle eksponerings-scenarier. Scenarierne er udvalgt ud fra, at antalsmedianen for partikeldiametrene for de luftbårne partikler skulle være under 100 nm. (Kilde: Modificeret fra [1]).

lungerne, enten fordi de er frit tilgængelige i brudfladen eller bliver det, hvis matrix materialet opløses. Lungen er en lille biokemisk fabrik, der er designet til at nedbryde fremmedlegemer.

Et aktuelt eksempel er slibning på maling og lak der indeholder nanopartikler. Om, og i givet fald for hvilke farve- og lakprodukter det sker, er NFA i gang med at undersøge i samarbejde med andre danske og udenlandske forskningsinstitutter og med Danmarks Farve- og Lakindustri.

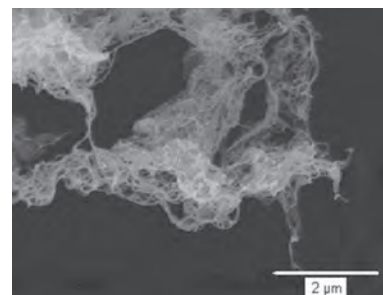
Undersøgelse af pulverformige materials støvningsegenskaber kan give viden om en relativ eksponeringsrisiko. NFA har udført støvningstest med roterende tromle af ultrafin TiO_2 og til sammenligning et konventionelt »pigment grade« TiO_2 .

Det viste sig, at det ultrafine TiO_2 støvede 300 gange mere end »pigment grade« udgaven målt både som masse af partikler og som antallet af partikler større end 500 nm. »Pigment grade« udgaven afgav ikke partikler mindre end 500 nm. Resultaterne viser, at de forebyggende foranstaltninger må gøres meget mere effektive hvis »pigment grade« TiO_2 erstattes med den ultrafine version og endnu mere hvis man vil følge den af NIOSH foreslåede faktor 15. Disse og andre støvningstest har

desuden vist, at de luftbårne partikler næsten udelukkende er agglomerater af de primære nanopartikler, og som regel større end 100 nm.

NFA har lavet indledende undersøgelser af partikelfrigivelse under spraybehandling af fliser, træ, tekstiler mm. med nanomaterialer, som skal gøre overfladen vand- eller smudsafvisende. Forsøgene har vist, at der kan overføres nanopartikler til luften, men de indledende undersøgelser er ikke egnede til brug for en eksponeringsvurdering.

Udsnit af fnug af single wall carbon nanotubes, SWCNT, opsamlet i luften under omhældning af SWCNT pulver. (Kilde: [2]).

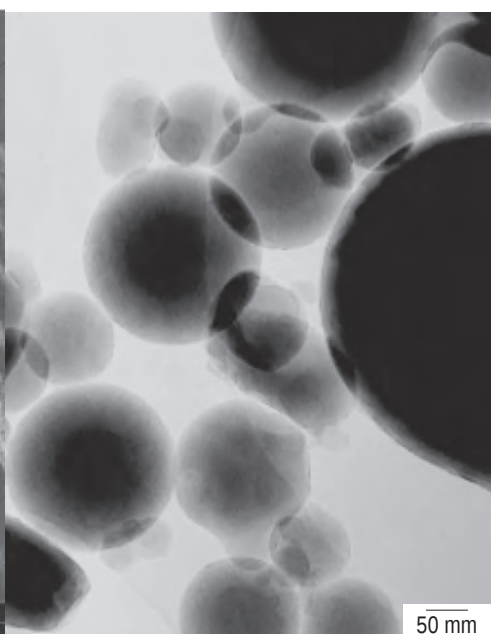
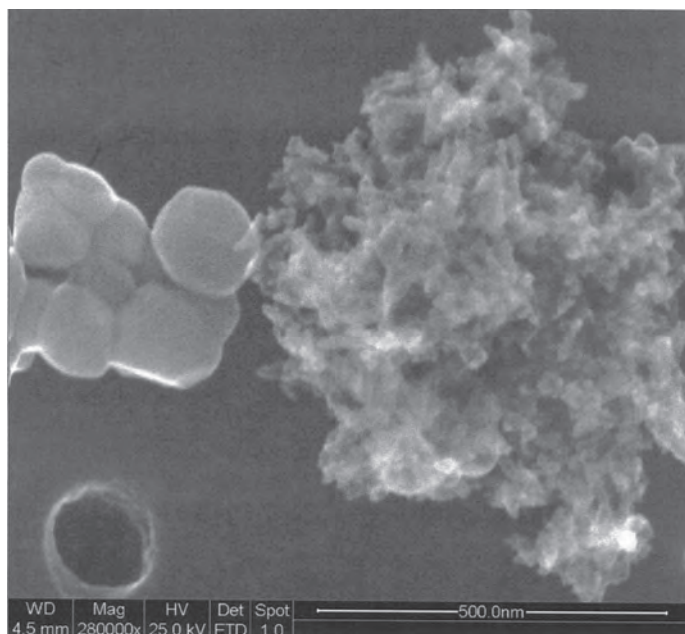


Teknisk forebyggelse

Der er for lidt viden om eksponerings- og sundhedsrisiko for specifikke tekniske nanopartikler til at kunne specificere et tilstrækkeligt forebyggelsesniveau ved arbejde med tekniske nanopartikler og dermed til at kunne vejlede om valg af egnede foranstaltninger. Det er den fremherskende opfattelse at principperne for almen ventilation, lokal- og procesudsugning, indkapsling og luftfiltrering som er almindelig anvendt til forebyggelse af eksponering for ultrafine partikler som svejserøg og carbon black også kan anvendes for tekniske nanopartikler. Der har dog været rejst tvivl om, hvorvidt konventionelle luftfiltre var effektive overfor de allermindste nanopartikler.

Begrundelsen var, at partikler under 10 nm farer rundt på må og få med høje hastigheder (54 m s⁻¹ ved stuetemperatur for en 2 nm partikel) på grund af kollision med luftmolekylerne.

Dette skulle kunne bevirke en trampolineffekt når partiklerne rammer luftfiltrenes fibre så de hopper af igen. Der var rapporteret målinger der tilsyneladende understøttede dette, men det viste sig senere at den benyttede målemetode var behæftet med fejl. Det er nu bekræftet af flere, at filtrenes effektivitet øges, jo mindre nanopartiklerne bliver, i hvert fald ned til 3 nm, som var de mindste partikler filtrene blev afprøvet med [3].



Venstre billede viser et scanning elektronmikroskop billede af et agglomerat af »pigment grade« TiO_2 partikler side om side med et af ultrafine TiO_2 partikler. Højre billede viser et transmissions elektronmikroskop billede af silicag (Microsilica) partikler. Kilde: [1].

Arbejdshygiejnisk vurdering og måling af nanopartikler

Eksposeringen er som for konventionelle partikler afhængig af mængde materiale produceret eller håndteret per tid, støvningsindeks hvis der håndteres pulver, lokaludsugningens effektivitet, alment luftskifte, samt afstand fra og opholdstid ved kilden. Arbejdshygiejniske vurderinger af arbejdspladser kan derfor følge eksisterende principper, med en vigtig undtagelse. Selv ekstremt høje koncentrationer af nanopartikler er ikke nødvendigvis synlige for det blotte øje, så vurderingerne skal som udgangspunkt altid inddrage målinger af partikelkoncentrationen.

Der findes i dag to typer udstyr til rutinemåling af luftbårne nanopartikler på arbejdspladser. Den ene er af typen kondensationspartikel-tæller. Den måler antallet af partikler mindre end 1000 nm. Først fjernes alle partikler over 1000 nm i en forudskiller. Herefter ledes partiklerne gennem mættet damp af butanol der kondenserer, hvorved partiklerne vokser sig så store, at de kan detekteres og tælles af en optisk partikel-tæller. Information om partikelstørrelsen går tabt. Den anden type giver et mål for partiklernes samlede overflade. Først fjernes alle partikler over 1000 nm i en forudskiller. Herefter ledes partiklerne gennem en sky af positive ioner, genereret med en koronaudladning. Derved opsamler partiklerne en ladning der er proportional med deres overflade. Overskydende ioner fjernes i en ionfælde, hvorefter den samlede ladning på partiklerne måles ved at opsamle dem på et filter, der er placeret inde i et Faraday bur forbundet til et elektrometer.

Valg af målestrategi og tolkning af resultaterne skal tage hensyn til at der altid er en baggrund af nanopartikler der enten kommer udefra eller fra uvedkommende indendørs kilder:

- Koncentrationen af nanopartikler er ofte højere udendørs end indendørs på en virksomhed.
- Ved måling i en virksomhed, der fremstiller carbon black fandt man en kraftig stigning i koncentrationen af nanopartikler, når det nyfremstillede materiale blev afsækket. Senere konstaterede man, at dette ikke skete ved en produktionslinie, hvor der blev brugt eldreven og ikke som de andre steder gasdrevet gaffeltruck. Kilden var altså den gasdrevne gaffeltruck, der var aktiv samtidig med afsækningen.
- PÅ NFA havde vi konstateret, at når måleudstyr forurenset med nanopartikler blev blæst rent med CO₂ fra en lille trykflaske, så steg koncentrationen af nanopartikler uden for stinkska-bet. Senere opdagede vi, at det samme skete, selv om der blev blæst på en ren flade.

Fremtidens måleudstyr vil være let anvendeligt og feltegnat, vil kunne skelne baggrunden fra de nanopartikler, der ønskes undersøgt, og vil kunne give en biologisk relevant kvantificering af nanopartiklerne og deres agglomerater. At nå dertil er en stor udfordring.

Referencer

- 1 Schneider T, et al. Evaluation and control of occupational health risks from nanoparticles. *TemaNord* 2007:581 <http://www.norden.org/pub/sk/showpub.asp?pubnr=2007:581>
- 2 Baron PA, Maynard AD, Foley M. Evaluation of aerosol release during the handling of unrefined single walled carbon nanotube material. *NIOSH DART-02-19, April 2003.*
- 3 Wang J, Chen DR, Pui DYH. Modeling of filtration efficiency of nanoparticles in standard filter media. *Journal of Nanoparticle Research* 2007;9:109-115

Lise Nygaard er død

Den 15. november 2007 døde Lise Nygaard efter en lang, svær kamp mod kræften. Hun blev 78 år. Lise blev student fra Aurehøj Gymnasium i 1947. Hun blev cand.polyt. (kemiingeniør) i 1953 og i umiddelbar forlængelse af sit studium den første kvindelige licentiat ved DTH (nu DTU) i 1955. Kort efter blev hun en af de få kvindelige lektorer (amanuenser hed de dengang) i kemi ved Københavns Universitet.

Lise var med i den gruppe ved Københavns Universitet, som nu afdøde professor Børge Bak samlede om sig i 1950'erne. Bak havde i USA erhvervet et antal klystroner – monokromatiske mikrobølgekilder. At de var monokromatiske (med meget nøjagtige men kontinuert variable frekvenser) betød, at man kunne lave spektroskopi uden at skulle bruge gitre eller prismen. Og det var det Baks gruppe gav sig i lag med. Med i gruppen var udover Bak den nu afdøde John Rastrup-Andersen og de to civilingeniører, Daniel Christensen og Lise Hansen, senere gift med nu afdøde Børge Nygaard, der var amanuensis hos K.A. Jensen, ligeledes professor ved KU, men i organisk kemi.

Glødende regnemaskine

Rastrup-Andersen og til dels Daniel skulle stå for det praktiske omkring opbygningen og vedligeholdelsen af mikrobølgespektrometrene. Lise skulle stå for den beregningsmæssige side af spektroskopien. Spektrene blev optaget på stoffer i gasfase med en uhørt høj opløsningsevne, som gjorde det muligt at opnå meget præcise bestemmelser af stoffernes rotationsovergange.

Men forud for dette lå en formidabel beregningsopgave: på basis af molekylmodeller skulle molekyllernes inertimomenter forudsiges og ud fra forudsigelserne skulle spektrene beregnes og siden tilordnes. De korrekt tilordnede spektre gav anledning til at beregne de korrekte værdier for inertimomenterne. Dette

var alt sammen Lises opgave. Hun havde til sin hjælp en (for sin tid) ret avanceret håndregnemaskine, som nærmest var gløden-de når Lise var i gang med en beregning, og Lise var kendt for aldrig at regne forkert. Senere kom først DASK, siden GIER og RC4000 til, men det var ikke lige Lise at skrive programmer til dem. Det blev nu afdøde Georg Ole Sørensens opgave.

Berømt gruppe

Inertimomenterne indeholdt oplysninger om molekyllernes struktur, men der var kun 3 inertimomenter for hvert molekyle (faktisk kun 2 for plane molekyler som thiophen og furan), så der måtte laves isotope modifikationer af molekylerne. Her kom nu afdøde Jørgen Tormod Nielsen ind i billedet. Han fremstillede ikke blot deuteriumsubstituerede-, men også ¹³C-, ¹⁵N- og ¹⁸O substituerede molekyler, ofte gennem mange trin. Og Lise sad hele tiden i baggrunden og lavede beregningerne. Mikrobølgegruppen i København blev vidt berømt for sine mange, ekstremt velbestemte molekyllstrukturer.

I sine senere år, da computerne havde taget definitivt over, gik Lise mere ind i administrations- og dokumentationsarbejde. Hun var den første formand for Kemisk Centralinstitut, det første trin på vejen til sammenlægningen af de 5 kemiske laboratorier og vedligeholdt indtil sin pensionering et detaljeret og dækkende litteratur-kartotek omfattende strukturoplysninger for mindre molekyler.

Lise gik på pension som 62-årig i 1991 og tilbragte en stor del af sit otium i sommerhuset i Gilleleje med sønnerne Søren og Anders og sine 6 børnebørn.

**Niels Wessel Larsen, Kemisk Institut
Thorvald Pedersen, Dansk kemi**