



Nr B 2290
November 2017

Nanomaterial i arbetsmiljön

Om mätning av nanopartiklar,
riskbedömning, tillämpning av föreslagna
och befintliga gränsvärden och åtgärder

Ann-Beth Antonsson, Willem Duis, Pär Fjällström, Bo Sahlberg

Författare: Ann-Beth Antonsson, Willem Duis , Pär Fjällström, Bo Sahlberg

Medel från: AFA Försäkring

Rapportnummer B 2290

ISBN 978-91-88319-92-0

Upplaga Finns endast som PDF-fil för egen utskrift

© IVL Svenska Miljöinstitutet 2017

IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Box 210 60, 100 31 Stockholm

Tel 010-788 65 00 // Fax 010-788 65 90 // www.ivl.se

Rapporten har granskats och godkänts i enlighet med IVL:s ledningssystem

Innehållsförteckning

Förord.....	6
Sammanfattning.....	7
Abstract.....	8
Terminologi och förkortningar.....	9
1 Bakgrund.....	10
1.1 Definition av "nanomaterial"	11
2 Syfte	11
3 Lagstiftning om nanopartiklar	12
3.1 Gräns- och riktvärden.....	12
4 Hälsoeffekter	16
4.1 Exponeringsvägar	17
4.1.1 Inandning	18
4.1.2 Nedsväljning.....	19
4.1.3 Hudupptag	19
5 Åtgärder mot exponering för nanopartiklar.....	20
5.1 Eliminering och substitution.....	20
5.2 Tekniska åtgärder	20
5.2.1 Inkapsling	21
5.2.2 Vätning av material.....	21
5.2.3 Processventilation.....	21
5.2.4 Automatisering	21
5.3 Organisatoriska åtgärder	21
5.4 Personlig skyddsutrustning	22
6 Vad kan mätningar av nanopartiklar användas till?	22
6.1 Jämförelse med gränsvärden	22
6.2 Identifiering av föroreningskällor och spridningsvägar.....	23
6.3 Utvärdering av genomförda åtgärder	23
6.4 Utvärdering av agglomerering.....	23
7 Vilka mått speglar bäst nanomaterials toxicitet?.....	24
7.1 Masshalt, mg/m ³	25
7.2 Partikelhalt, antalskoncentration	25
7.3 Partiklarnas storleksfördelning.....	26
7.4 Ythalten, ett mått på partikelytan.....	26
7.5 Andra egenskaper	27
7.5.1 Agglomerering och aggregering.....	27

7.5.2	Löslighet och bioackumulering	27
7.5.3	Ytegenskaper	28
8	Mätmetoder för att mäta halterna av nanopartiklar i luft.....	29
8.1	Direktvisande instrument och filterprovtagning	29
8.2	Störningar från andra luftföroreningar	29
8.3	Direktvisande instrument.....	30
8.4	Olika typer av direktvisande instrument för att mäta nanopartiklar	32
8.5	Analysmetoder för nanomaterial och partiklar.....	33
8.5.1	Filterprovtagning av luftburna nanopartiklar	33
8.5.2	Provtagningsfiltrens porstorlek	34
8.5.3	Elektrostatisk laddning.....	34
8.5.4	Analys av filter	35
9	Mätstrategier för nanopartiklar	35
9.1	Bestäm syftet med mätningen	36
9.2	Underlag för mätningen	36
9.3	Inledande och översiktliga mätningar	37
9.3.1	Kvantitativa bakgrundsmätningar (Direktvisande instrument)	38
9.3.2	Kvalitativa bakgrundsmätningar (Filterprovtagning)	38
9.4	Mätningar för att bedöma anställdas exponering.....	39
9.4.1	Filterprovtagning.....	39
9.4.2	Mätning med direktvisande instrument	40
9.4.3	Dokumentation av mätningarna.....	41
9.4.4	Jämförelse med rikt- och gränsvärden	41
9.5	Mätningar som underlag för diskussion om åtgärder	42
9.6	Redovisning av resultat från mätning av nanopartiklar	43
10	Resultat från mätningar vid arbete med nanomaterial.....	43
10.1	Mätobjekt och mätmetoder	43
10.1.1	Analys av filter	44
10.2	Resultat från mätningar	45
10.2.1	Svetsrök	45
10.2.1.1	Resultat TIG-svetsning	45
10.2.1.2	Resultat, MIG-svetsning.....	48
10.2.2	Kolloidal kiseldioxid.....	53
10.2.3	Dieselavgaser	58
11	Diskussion	69
11.1	Svårt att hitta arbetsplatser där nanomaterial hanteras rutinmässigt	69
11.2	Naturligt bildade nanopartiklar	70
11.3	Jämförelser med gränsvärden.....	70
11.4	Om nyttan med att mäta förekomst av nanopartiklar	71
11.5	Mätmetoder och mätstrategier	72
11.5.1	Om mätmetoder	72
11.5.2	Om att mäta partiklar som innehåller agglomerat och aggregat	73
11.5.3	Agglomereringens betydelse	73



Rapport B 2290 – Nanomaterial i arbetsmiljön – Om mätning av nanopartiklar, riskbedömning, tillämpning av föreslagna och befintliga gränsvärden och åtgärder

11.6	Om nanomaterial på arbetsplatser	74
12	Forskningsbehov.....	75
13	Referenser.....	75
Bilaga 1.	Urval av mätobjekt	82
	Urvalskriterier	82
	Rekrytering.....	82
Bilaga 2.	Laboratoriebaserad analys och karaktäriseringstekniker för nanopartiklar	84

Förord

Detta projekt har bedrivits i nära samråd med en referensgrupp med representanter för fackliga organisationer, arbetsgivarorganisationer och Arbetsmiljöverket. Referensgruppen har haft följande sammansättning.

Arbetsmiljöverket	Jouni Surakka
IF Metall	Conny Lundberg
IKEM	Märit Hammarström
LO	Sten Gellerstedt och (från hösten 2017) Hanna Wallinder
SAAB	Göran Svensson
SwedNanoTech	Åsalie Hartmanis
Teknikföretagen	Malin Nilsson och (fram till hösten 2014) Björn Hammar

Vi vill tacka referensgruppen för värdefulla diskussioner och för tips, råd och stöd i våra kontakter med arbetsplatserna. För tillämpad arbetsmiljöforskning som inom detta projekt, har samråd med referensgruppen stor betydelse. Samrådet säkerställer att vi arbetar med realistiska utgångspunkter om användning av nanomaterial på svenska arbetsplatser. Som forskare inom området har det också varit mycket värdefullt att känna att vi arbetat mot ett gemensamt mål, att säkerställa en säker arbetsmiljö vid arbete med nanomaterial.

Sammanfattning

Under senare år har nanomaterial börjat tillverkas och användas för olika applikationer inom bland annat tillverkningsindustri, byggsektorn, medicin och i hygienartiklar. Nanopartiklar bildas också som en oönskad biprodukt i många olika sammanhang, t.ex. i dieselavgaser och svetsrök. Under kommande år, kommer användningen av nanomaterial sannolikt att öka i arbetslivet. Behovet av att bedöma riskerna med nanopartiklar i arbetsmiljön ökar därmed också. Denna rapport beskriver vad nanomaterial är, ger en kort översikt över vad som idag är känt om hälsoriskerna samt beskriver hur halten nanopartiklar i luft kan mätas, hur riskerna kan bedömas och hur exponeringen för nanomaterial kan kontrolleras och begränsas.

Några av rapportens resultat och slutsatser sammanfattas nedan.

En strategi för mätning av luftburna nanopartiklar och sammanfattande presentation av mätresultaten har utvecklats och testats på fem arbetsplatser. Mätmetoder och mätstrategier för att kartlägga exponering för nanopartiklar har utvecklats liksom metoder för att jämföra uppmätta halter med bakgrundshalterna och identifiera källor som sprider nanopartiklar. Dessa metoder kan användas av exempelvis yrkeshygieniker och arbetsmiljöingenjörer för att ta fram underlag för riskbedömning och åtgärder.

Om mätningar av luftburna tillverkade nanopartiklar ska kunna tolkas, behövs gränsvärden eller riktvärden att jämföra de uppmätta halterna med. Några gränsvärden finns inte idag, varför riktvärden och försiktighetsprincipen behöver tillämpas. Bristen på gränsvärden har stor betydelse vid planering av mätningar, eftersom mätstrategin behöver anpassas efter detta.

På samtliga arbetsplatser där vi mätt halten nanopartiklar, bedöms exponeringen ligga under förslagna riktvärden. I samtliga fall var påverkan på bakgrundhalten av nanopartiklar (mätt som antal, massa och yta) relativt liten, i storleksordningen maximalt en fördubbling. Vid en arbetsplats hanterades tillverkat nanomaterial (kiseldioxid) i en slurry (vätskesuspension) och i slutna system, vilket var effektivt för att minska spridningen till arbetsmiljön.

Det har varit svårt att hitta arbetsplatser där nanomaterial används och speciellt där nanomaterial hanteras i pulverform. Sannolikt kommer användning att öka framöver. En grupp av företag som speciellt bör uppmärksammas är små och medelstora företag. Inom dessa utvecklas ofta ny teknik och de behöver ha god kunskap om hur eventuella risker med nanomaterial ska hållas under kontroll och hur försiktighetsprincipen ska tillämpas. Många av speciellt de små företagen har inte denna kunskap.

Befintlig åtgärdsteknik som används för att minska spridning av gaser, fungerar i princip också för att hindra spridning av luftburna nanopartiklar till arbetsmiljön.

Luftburna nanopartiklar tenderar att bilda agglomerat. Agglomeratens betydelse för hälsoeffekter och hur provtagnings- och mätmetoder påverkar agglomerering är oklart och behöver studeras närmare.

Abstract

In recent years, nanomaterials have been manufactured and used for various applications in the manufacturing, construction, pharmaceutical and hygiene sectors. Nanoparticles are also formed as an unwanted byproduct in many different contexts, e.g. in diesel exhausts and welding fumes. The use of nanomaterials is likely to increase in working life in the years to come. The need to assess the risks of nanoparticles in the work environment is thereby also increasing. This report describes what nanomaterials are, gives a brief overview of what is known about health risks today and describes how the level of nanoparticles in air can be measured, how the risks can be assessed and how exposure to nanomaterials can be controlled and restricted.

Some of the results and conclusions of the report are summarized below.

A strategy for measuring airborne nanoparticles and how to present a summary of measurement results has been developed and tested at five workplaces. Measurement methods and strategies for mapping exposure to nanoparticles as well as methods for comparing measured levels with background levels and identifying sources that emit nanoparticles have been developed. These methods can be used, for example, by occupational hygienists and safety engineers to develop a basis for risk assessment and measures.

For measurements of airborne manufactured nanoparticles to be interpretable, limit values or guidelines are needed to compare the measured levels with. There are currently no limit values in Sweden, so guidelines and the precautionary principle need to be applied. The lack of limit values is of great importance in planning measurements, as the measurement strategy needs to be adapted accordingly.

The concentration of nanoparticles was found to be below the suggested target values at all workplaces where we measured. Impact on the background concentration of nanoparticles (measured as number, mass and area) was relatively small, a maximum order of doubling, in all cases. At one workplace, manufactured nanomaterial (silica) was handled in slurry and in closed systems, which was effective in reducing the spread to the working environment.

It has been difficult to find workplaces where nanomaterials are used and especially where nanomaterials are handled in powder form. Handling is likely to increase in the future. A group of companies that should be paid particular attention are small and medium-sized companies. New technologies are often developed within this category of companies, and they require good knowledge of how risks associated with nanomaterials should be kept under control and how the precautionary principle should be applied. In particular many of the small businesses lack this knowledge.

In principle, existing measures used to reduce the spread of gases, also work to prevent the spread of airborne nanoparticles into the work environment.

Airborne nanoparticles tend to form agglomerates. The importance of the agglomerates for health effects and how sampling and measurement methods affect agglomeration is unclear, and needs to be studied further.

Terminologi och förkortningar

Termer som används i denna rapport definieras enligt följande:

- "Agglomerat" är en samling av partiklar som är svagt bundna till varandra. Agglomerat har en total yta som är ungefär lika med summan av ytan för de enskilda komponenterna.
- "Aggregat" är en samling av partiklar bestående av starkt sammanhållna eller förenade partiklar. Aggregat har en total yta som är ungefär lika med summan av ytan för de enskilda komponenterna.
- "Nanofiber" är nano-objekt med 2 yttre dimensioner i nanoskala (d.v.s. 100 nanometer eller mindre) och en tredje avsevärt större yttre dimension.
- "Nano-objekt" är material med 1, 2 eller 3 yttre dimensioner i nanoskala.
- "Nanopartikel" är en partikel med 2 eller 3 yttre dimensioner i nanoskala, d.v.s. begreppet omfattar även nanofibrer.
- "Nanoskala" dvs. storlek från ungefär 1 till 100 nanometer.
- "Nanoskiva" är ett nano-objekt med 1 yttre dimension i nanoskala, de 2 andra yttre dimensionerna är avsevärt större.
- "Partikel" är en liten bit av materia med bestämda fysiska gränser.
- "Slurry" är en suspension av partiklar i en vätska, dvs. partiklarna förekommer som partiklar och är inte lösta i vätskan.
- "Yttre dimensioner" är bredd, längd och höjd.

Förkortningar som förekommer i rapporten:

CLP	Classification, Labelling and Packaging, är en EU-förordning, som bland annat anger hur ämnen och produkter ska klassificeras med avseende på hälsorisker. CLP gäller som lag i EU-länderna.
DNEL	Derived no-effect level, den högsta exponeringshalt vid vilken inga effekter har observerats
ENP	Engineered nano-particles, tillverkade nanopartiklar (till skillnad från sådana som bildas oavsiktligt, exempelvis i svetsrök och dieselavgaser)
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health, USA
REACH	REACH är en EU-förordning, Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of chemicals och reglerar bland annat hur kemikalier ska registreras, säkerhetsdatablad och eventuella begränsningar eller förbud mot användning av vissa ämnen. REACH gäller som lag i EU-länderna.

1 Bakgrund

Under senare år har nanomaterial, bland annat nanopartiklar börjat tillverkas och användas för olika applikationer inom bland annat tillverkningsindustri, byggsektorn, medicin och i hygienartiklar. Nanopartiklar bildas också som en oönskad biprodukt i många olika sammanhang, t.ex. i dieselvagnar och svetsrök, vilket uppmärksammades när mätteknik utvecklades och möjliggjorde mätning av nanopartiklar (van Broekhuizen et al., 2012).

Parallellt med ökande användning av nanomaterial drivs forskning om hälsorisker med dessa nya material. Kunskaperna om hälsorisker håller inte jämna steg med introduktionen av nanomaterial i produkter och processer (Savolainen et al., 2010). Detta kunskapsgap är inte unikt för nanomaterial, men industrin är förhållandevis ung och det kan ta lång tid innan eventuella hälsoeffekter visar sig. Kunskapen om hälsorisker baseras därför till stor del på djur- och cellstudier. Det finns därför och kommer under många år att finnas stora kunskapsluckor om hälsoeffekter av många nanomaterial, även om de används och förekommer i arbetsmiljöer. Detta kunskapsgap behöver beaktas och den strategi som används för att hantera kunskapsgapet kan sammanfattas med att vid bedömning av riskerna med nanomaterial ska en försiktighetsprincip tillämpas.

Studier visar att nanopartiklar kan innebära annorlunda och större hälsorisker än grövre partiklar av samma (Nel et al., 2009), t.ex. titanoxid (SCENIHR, 2009) och kolfibrer. Orsaken antas vara att den sammanlagda totala ytan hos nanopartiklarna ökar deras reaktivitet (Lidén, 2011). Även porositet och kemisk sammansättning (Maynard, 2011) verkar uppvisa ett samband med hälsoeffekter och skulle därmed kunna vara intressant mått ur hälsorisksynpunkt. Samtidigt finns det tecken på att vissa lättlösliga nanopartiklar inte innebär större hälsorisker än grova partiklar av samma material. Det är därför viktigt att underlaget för åtgärder även innefattar data om andra mått på nanopartiklar än antal och massa/m³.

Inom EU har gränsvärden för nanopartiklar diskuterats, men ännu saknas tillräcklig kunskap för att fastställa gränsvärden. För ämnen för vilka det saknas information får försiktighetsprincipen gälla (EC 2000). För några nanomaterial har industri och forskare föreslagit gränsvärden, resp. DNEL (derived no-effect level) enligt REACH (van Broekhuizen et al., 2012). Det finns idag flera riktlinjer om åtgärder som reducerar exponeringen för nanopartiklar.

Det är viktigt att ha god kunskap om uppkomst och spridning av nanopartiklar samt exponering för nanopartiklar på arbetsplatserna. Tillgång till tillförlitliga mätmetoder för nanopartiklar behövs därför, vilket också konstateras i SOU 2013:70, sid 18. De mätningar på nanopartiklar (kolnanorör) som IVL och andra gjort visar att de mätmetoder som är vanliga idag kan ge skilda resultat (Christensson, 2014) och (Palchoudhury et al., 2015), (Chung et al., 2014) och (Levin and Mölhave, 2014).

Sedan 1991 har halten nanopartiklar mätts i flera av IVL:s projekt. Vi har under fyra år bl.a. följt utvecklingsarbete med kolnanorör på laboratorium och identifierat moment med risk för exponering samt utvärderat åtgärder (Christensson, 2014). I ett projekt om arbetsmiljön vid skärande bearbetning har arbetsplatser med extremt höga halter av nanopartiklar påträffats (Christensson et al 2015). Andra verksamheter där vi och andra påträffat höga halter nanopartiklar är vid svetsning och skärbränning. Projektet om kolnanorör visade bland annat hur viktigt det är att ha kontroll på alla källor av nanopartiklar (störningar) för att rätt kunna bedöma mätresultat.

Under kommande år, kommer användningen av nanomaterial sannolikt att öka i arbetslivet. Behovet av att bedöma riskerna med nanopartiklar ökar därmed också. Denna rapport beskriver vad nanomaterial är, ger en kort översikt över vad som idag är känt om hälsoriskerna samt beskriver hur

halten nanopartiklar i luft kan mätas, hur riskerna kan bedömas och hur exponeringen för nanomaterial kan kontrolleras och begränsas.

1.1 Definition av ”nanomaterial”

Europeiska kommissionens definierar nanomaterial enligt följande (Linsinger T et al., 2012).

Nanomaterial: material som förekommer naturligt, bildas oavsiktligt t.ex. som biprodukt eller förorening eller tillverkas och som innehåller partiklar, i ett obundet tillstånd eller som ett aggregat eller agglomerat, och där minst 50 % av partiklarna, har en eller flera yttre dimensioner (diameter, längd, bredd tjocklek) i storleksintervallet 1-100 nanometer. I särskilda fall och om det är motiverat av oro för miljö, hälsa, säkerhet eller konkurrenskraft kan tröskeln 50 % ersättas med ett tröskelvärde mellan 1 och 50 %. Nanomaterial är också sådana material som har en total yta (för alla partiklar) som är större än 60 m²/cm³.

Vissa material definieras som nanomaterial, även om de avviker från denna definition. Fullerener, grafen och kolnanorör kan ha en eller flera yttre dimensioner under 1 nanometer. Även dessa material ska betraktas som nanomaterial.

2 Syfte

Syftet med denna studie är att utveckla metoder och strategier för mätning och vid behov reduktion av anställdas exponering på arbetsplatser vid arbete med nanomaterial.

I projektet ingår att utvärdera och vidareutveckla metoder och framför allt mätstrategier för att mäta nanopartiklar så att de enkelt kan tillämpas i det ordinarie arbetsmiljöarbetet på arbetsplatser, t.ex. i samarbete med företagshälsovården. Mätstrategierna ska kunna användas för att identifiera var nanopartiklar bildas, hur de uppträder och sprids.

Resultatet av mätningar med dessa metoder och strategier ska utvärderas mot de riktvärden för nanopartiklar som föreslagits och diskuterats inom EU samt ge underlag för åtgärder och kunna användas för att utvärdera åtgärder.

Mer konkret ska projektet resultera i:

- Beskrivning av vilka parametrar som kan vara relevanta för nanopartiklar (exempelvis partikelantal, partikelnya, morfologi), samt hur de kan mätas på arbetsplatser, baserat på test och utvärdering i fem fallstudier.
- Test och utvärdering av mätmetoder och mätstrategier, beskrivning av för- och nackdelar med dem samt hur de kan användas för att ge underlag för åtgärder.
- Utvärdera konsekvenser av föreslagna gränsvärden i de fem fallstudierna i relation till 1) åtgärder enligt god praxis inom branschen (räcker åtgärder enligt god praxis?) 2) befintlig kunskap om hälsorisker på grund av partikelexponering och 3) tidigare epidemiologiska studier.

En utgångspunkt för studien är att det inte är nanostorleken i sig som är farlig utan vilken typ av nanopartiklar man arbetar med.

3 Lagstiftning om nanopartiklar

I EU regleras kemiska risker i arbetsmiljön i ett särskilt direktiv (EU, 1998), som införlivats i Arbetsmiljöverkets föreskrifter om kemiska arbetsmiljörisker (AFS, 2014:43). Regelverket gäller generellt för kemiska risker och några specifika regler för nanopartiklar finns inte vare sig i direktivet eller i de svenska föreskrifterna.

Inom EU regleras kemikalier även av REACH-förordningen, som bland annat reglerar registrering av kemikalier, utvärdering av hälsorisker och begränsning av användningen av vissa särskilt farliga ämnen. I REACH-förordningen finns även krav på säkerhetsdatablad för kemiska produkter. Som ett komplement till REACH finns CLP-förordningen som handlar om klassificering, märkning och förpackning av ämnen och blandningar. REACH- och CLP-förordningarna gäller som lag i EU:s medlemsländer. Nanomaterial omfattas av REACH och CLP, men det finns inga regler som gäller specifikt för nanomaterial vare sig i REACH eller CLP. Det innebär att dagens regelverk inte skiljer på material som består av nanopartiklar respektive mikropartiklar eller grova partiklar (Linsinger T et al., 2012).

Enligt REACH ska information om ämnen registreras och ska innefatta uppgifter om hälsorisker. Om ett ämne släppts ut på marknaden som nanomaterial, måste registreringsunderlaget innehålla information om ämnets egenskaper i nanoform, inklusive hälsorisker.

I några EU-länder; Frankrike, Belgien, Danmark och Storbritannien, finns särskilda regler för nanomaterial. Utanför EU finns särskilda regler för nanomaterial i Norge, USA och Kanada.

Frankrike var det första landet i EU som införde en obligatorisk registreringsplikt för företag som tillverkar, importerar eller distribuerar nanomaterial. Registreringsplikten gäller nanomaterial i mängder från 100 g per år, antingen i form av rena nanomaterial, som delar av blandningar eller i varor som avses avge nanomaterial under normal eller rimligen förutsebar användning.

I Belgien har myndigheten för hälsa, säkerhet i livsmedelskedjan och miljö infört ett liknande registreringskrav som Frankrike. Även varor ska anmälas om man inte kan utesluta att mer än 0,1 procent av den ursprungliga massan nanomaterial frigörs.

Danmark har ett register över blandningar och varor som sätts på marknaden för försäljning till allmänheten och som innehåller nanomaterial.

I det norska produktregistret ska alla kemiska produkter som tillverkas eller importeras i en mängd över 100 kg per år anmälas om de är faroklassade. Sedan 2013 är det obligatoriskt att lämna information om man känner till att produkten innehåller nanomaterial (Kemikalieinspektionen, 2015).

Diskussioner pågår inom EU och i olika länder om införande av särskilda regler för nanomaterial. Sannolikt kommer regelverket att utökas och förändras under det kommande decenniet.

3.1 Gräns- och riktvärden

I de svenska föreskrifterna om kemiska arbetsmiljörisker, AFS 2014:43 och Hygieniska gränsvärden, AFS 2015:7, finns inga specifika regler om nanomaterial, eller några särskilda hygieniska gränsvärden för ämnen som förekommer i nanoform. Inte heller i det senaste förslaget till hygieniska gränsvärden (som skickades ut på remiss i april 2017) finns särskilda gränsvärden för nanomaterial. I Kemiska

arbetsmiljörisker finns dock regler om att riskbedömning ska göras och i riskbedömningen kan man behöva ta hänsyn till om material eller ämnen förekommer i nanoform.

Internationellt saknas fortfarande gränsvärden för nanomaterial, men i olika sammanhang har gränsvärden diskuterats och föreslagits (Pietrojusti and Magrini, 2014). I Danmark har gränsvärden diskuterats för nano-titandioxid, nano-kimrök och kolnanorör (Ulla Vogel, presentation Nanosafety symposium i Lund 2016-08-30).

British Standard Institute, BSI, rekommenderar användning av säkerhetsfaktorer vid riskbedömning av exponering för nanopartiklar (Institute, 2007). Rekommendationerna sammanställs i tabell 1. Det rekommenderade gränsvärdet för fibrösa nanomaterial är samma som ett gränsvärde för asbest efter asbestsanering. Det brittiska gränsvärdet för asbest i arbetsmiljön är en faktor tio högre än gränsvärdet efter asbestsanering, dvs. 0,1 fiber/cm³ (100 000 fibrer/m³).

En fördel med BSI:s förslag är att det är en generell modell som kan tillämpas för alla nanomaterial för vilka det redan finns gränsvärden för ämnet/material när det förekommer i "vanlig" form dvs. som större partiklar. En liknande modell tillämpas i Australien. En nackdel är att riskerna med enskilda nanomaterial inte har utvärderats, vilket innebär att det är oklart hur väl gränsvärdena speglar hälsoeffekterna med nanomaterial.

Tabell 1. Förslag till säkerhetsfaktorer för beräkning av gränsvärden för olika typer av nanomaterial (Institute, 2007).

Typ av nanomaterial	Säkerhetsfaktor (som befintligt gränsvärde divideras med)	Rekommenderat gränsvärde
Fibrösa nanomaterial med en stor andel svårlösliga nanomaterial		10 000 fibrer/m ³
Tillverkade nanomaterial, ENP, av ämnen som klassificerats som CMAR-ämnen, dvs. cancerogena, mutagena, astmaframkallande eller reproduktionstoxiska	10	
Olösliga eller svårlösliga nanomaterial som inte är fibrösa eller CMAR-ämnen	15	
Lösliga nanomaterial som inte är fibrösa eller CMAR-ämnen	2	

Även i andra länder finns rekommendationer om gränsvärden. En översikt ges i tabell 2. Observera att BSI:s föreslagna gränsvärden bygger på befintliga gränsvärden vilket innebär att de för de flesta ämnen anger masshalten och i några få fall fiberhalten (antal fibrer/m³). Flera andra förslag till gränsvärden anger partikelhalt, dvs. antalet partiklar per m³ (skrivs oftast som #/m³)



Rapport B 2290 – Nanomaterial i arbetsmiljön – Om mätning av nanopartiklar, riskbedömning, tillämpning av föreslagna och befintliga gränsvärden och åtgärder

Tabell 2. Översikt över föreslagna gränsvärden för tillverkade nanomaterial. I tabellen anges gränsvärden per m³ luft om inget annat anges (Pietroiusti and Magrini, 2014). I tabellen anges enheten för gränsvärdet. f = antal fibrer (fiberhalt). p = antalet partiklar (partikelhalt). mg = mg (masshalt). Grv anger hur det rekommenderade gränsvärdet beräknas ur det befintliga gränsvärdet för ämnet.

Typ av tillverkat nanomaterial	Storbritannien (BSI)	Tyskland (IFA)	Nederländerna (DMSAE)	USA (NIOSH)	Australien (SWA)	Japan (AIST)	Korea (KML)
Fibrösa nanopartiklar							
- <i>styva och biopersistenta kolnanorör</i>	10 ⁴ f	10 ⁴ f	10 ⁴ f	0,007 mg (sänkt till 1 µg/m ³ 2013) (NIOSH, 2013)	10 ⁵ f	0.03 mg	
- <i>fibrösa metalloxider</i>	10 ⁴ f				10 ⁵ f		
Kolnanorör som inte har asbetsliknande effekter		4 x 10 ¹⁰ f	4 x 10 ¹⁰ f				
Biopersistenta tillverkade nanopartiklar med en densitet < 6 kg/dm ³							
- <i>Titandioxid</i>	Grv/15	4 x 10 ¹⁰ p	4 x 10 ¹⁰ p	0,3 mg	0,03 x Grv inhalerbart 0,1 x Grv respirabelt	0.61 mg	
- <i>Carbon black</i>	Grv/15 eller 2 x 10 ⁷ p	4 x 10 ¹⁰ p	4 x 10 ¹⁰ p		3 mg		3,5 mg
- <i>Kiseldioxid</i>	Grv/15 eller 2 x 10 ⁷ p	4 x 10 ¹⁰ p	4 x 10 ¹⁰ p		2 mg ("fumed silica")		
- <i>Fullerener</i>	Grv/15 eller 2 x 10 ⁷ p	4 x 10 ¹⁰ p	4 x 10 ¹⁰ p		0,03 x Grv inhalerbart 0,1 x Grv respirabelt	0.39 mg	
- <i>Zinkoxid, aluminiumoxid, polystyren, nanolera, dendrimerer</i>	Grv/15 eller 2 x 10 ¹⁰ p	4 x 10 ¹⁰ p	4 x 10 ¹⁰ p		0,03 x Grv inhalerbart 0,1 x Grv respirabelt		
Biopersistenta tillverkade nanopartiklar med en densitet > 6 kg/dm ³							
- <i>Ceriumoxid, guld, järn, järnoxid, silver, kobolt, lantan, bly, antimonoxid, tennoxid</i>	Grv/15 eller 2 x 10 ¹⁰ p	2 x 10 ¹⁰ p	2 x 10 ¹⁰ p		0,03 x Grv inhalerbart 0,1 x Grv respirabelt		
Olösliga nanopartiklar som saknar gränsvärden					0,3 mg		
CMAR-ämnen							
- <i>Nickel, kadmium (som innehåller quantum dots), krom(VI),</i>	Grv/10	2 x 10 ¹⁰ p	2 x 10 ¹⁰ p		0,1 x Grv		



Rapport B 2290 – Nanomaterial i arbetsmiljön – Om mätning av nanopartiklar, riskbedömning, tillämpning av föreslagna och befintliga gränsvärden och åtgärder

- <i>Beryllium, arsenik, zinkkromat</i>	Grv/10	4×10^{10} p	4×10^{10} p		0,1 x Grv		
CMAR-ämnena som saknar gränsvärden					0,003 mg		
Flytande och lösliga nanomaterial							
- <i>Fett, kolloiden, siloxan</i>		Grv	Grv				
- <i>Natriumklorid</i>	Grv/2	Grv	Grv		Grv/2		
- <i>Andra lösliga nanomaterial</i>	Grv/2	Grv	Grv		Grv/2		
Lösliga nanomaterial som saknar gränsvärden					1,5 mg		

Utöver de rekommenderade gränsvärdena har också DNEL-värden beräknats för nanomaterial. DNEL står för derived no-effect level och är den halt under vilken inga hälsoeffekter har observerats. Några sådana värden redovisas i tabell 3.

Tabell 3. Beräknade DNEL-värden för några nanomaterial

Nanomaterial	Gräns-/riktvärde; DNEL	Status	Referens
MWCNT	50 µg/m ³	DNEL	(Pauluhn, 2011)
Fullerener	270 µg/m ³	Rekommendation	(Stone, 2010)
Silver (diameter 18-19nm)	98 µg/m ³	DNEL	

Bidragande orsaker till att det saknas gränsvärden för nanomaterial är exempelvis att

- Det saknas tillräckligt underlag i form av epidemiologiska studier som visar samband mellan exponering och hälsoeffekt.
- Bristen på epidemiologiska studier beror bland annat på att standardiserade mätmetoder (provtagning och analys) för nanopartiklar saknas. Det finns flera problem som måste lösas för att kunna utveckla standardiserade mätmetoder (Maynard and Pui, 2007). Det finns också konsensus om att det finns ett behov av standardiserade metoder för att mäta halten av nanopartiklar i luft och att kunna särskilja nanopartiklarna från bakgrundshalten av partiklar (Schulte et al., 2008). Standardiserade mätmetoder har utvecklats inom EU:s Nanoreg-projekt men dessa metoder tillämpas ännu inte.
- Befintlig kunskap har ännu inte fått genomslag i nya gränsvärden. Förslag till rikt- och gränsvärden finns dock och exempelvis i Danmark diskuteras gränsvärden för tre ämnen (titandioxid, nano-kimrök och kolnanorör).

När det saknas gränsvärde för ett ämne, behöver man i enlighet med gällande EU- och nationella lagstiftning tillämpa försiktighetsprincipen vilket innebär att man utgår från att ämnen kan vara farliga. Detta gäller också för tillverkade nanopartiklar (Pietroiusti and Magrini, 2014).

Hur försiktighetsprincipen tillämpas varierar. En tolkning är att exponeringen ska vara noll. Detta har bland annat drivits av fackföreningar från Storbritannien och Frankrike (Pietroiusti and Magrini, 2014). En annan är "control banding" som kombinerar en kvalitativ utvärdering av riskerna med en bedömning av anställdas exponering. Ytterligare ett sätt är att ta fram inofficiella gränsvärden eller riktvärden. Dessa riktvärden kan dock bygga på mätning av olika variabler exempelvis på antalet partiklar i varierande storleksintervall eller masshalt.

4 Hälsoeffekter

Flera olika typer av hälsoeffekter av nanomaterial har påvisats. Vilken typ av nanomaterial man exponeras för och exponeringsvägen har betydelse för vilka hälsoeffekterna kan bli. De flesta studier som påvisat hälsoeffekter rör exponering för naturligt eller oavsiktligt bildade nanopartiklar.

Flera studier visar att för ett och samma material är det skillnad i toxicitet, beroende på materialet/partiklarnas storlek. Hälsoeffekterna antas bland annat bero på kontakt med den reaktiva ytan. Eftersom nanomaterial har större yta räknat per massa än grövre partiklar av samma material (Nel et al., 2006), kan det leda till en ökad biologisk aktivitet för nanomaterial. Dessa egenskaper kan

vara användbara i medicinska sammanhang men kan vara negativa vid yrkesmässig exponering för nanomaterial.

Exponering för nanomaterial kan ge olika typer av hälsoeffekter (Fadeel.B, 2017). I stor utsträckning saknas kunskap om vid vilka halter/doser som exponeringen kan påverka hälsan. Dessutom varierar hälsoeffekterna mellan olika nanomaterial, beroende på deras egenskaper.

Lungan är ett av kroppens organ där effekter av nanopartiklar har studerats mest. Man har bland annat sett att makrofager som belastats med en partikelmängd i form av aggregat av ultrafina partiklar motsvarande dieselavgaspartiklar i koncentrationer som är relevanta för mänsklig miljömässig exponering, orsakade signifikant försämring av fagocytos av kiselpartiklar och mikroorganismer (Cullen et al., 2000; Tran et al., 2000). Mekanismer för varför celler i lungan immobiliseras av partiklar har föreslagits (Morrow, 1998). Denna exponering kan leda till en ökad infektionskänslighet samt en försämring av lungfunktionen hos personer med astma och kronisk obstruktiv lungsjukdom (KOL). Ytans betydelse för uppkomst av akut inflammation i lungan har bekräftats för partiklar i storleksordningen 10-50 nm (Stoeger et al., 2006). De nanopartiklar som tas upp i kroppen och i cirkulationen återfinns till största del i levern, följt av mjälten. Studier av dessa organ är därför högst relevanta när det gäller nanomaterial.

Eftersom nanopartiklarna är så små kan de korsa blod-hjärnbarriären (Kermanizadeh et al., 2015; Kreuter et al., 2002) och blod-luftbarriären i lungorna (Choi et al., 2010). Nanopartiklar som andats in kan deponeras i näsan och därifrån nå hjärnan via luktnerven (Elder et al., 2009; Oberdörster et al., 2004). Laddningarna på nanopartiklarnas yta kan påverka blod-hjärnbarriärens egenskaper (Lockman PR, 2004). Detta skulle kunna innebära en ändrad fördelning och ökad toxicitet när det gäller nanopartiklar.

En studie på möss visade att över en viss nivå, kunde kolnanorör ge upphov till skador på foster vilket innebär att de passerat placentabarriären (Campagnolo et al., 2013) (Pietrojusti et al., 2013).

Nanopartiklar (50-60 nm) av koppar, silver eller aluminium gav upphov till mild kognitiv skada och cellförändringar i hjärnan hos tidigare obehandlade råttor som exponerats en gång per dag i en vecka (Sharma and Sharma, 2007). Hos råttor, som före exponeringen utsatts för helkroppshypertermi, visade sig nanopartiklarna, beroende på kemisk sammansättning, kunna förvärra hjärnskador. Effekterna av silver och koppar var mest påtagliga.

Cancer har diskuterats som en möjlig effekt av vissa nanomaterial, främst kolnanorör. En studie visade att möss som exponerats för enväggiga kolnanorör kan ge upphov till nedsatt lungfunktion, inflammation, granulombildning och fibros, effekter som inte kunde påvisas efter det att möss exponerats för ett annat material som också består av kol, kimrök (Shvedova et al., 2005). En senare studie har påvisat bildning av granulom efter injicering av flerväggiga kolnanorör intraperitonealt (i bukhinnehålan (Poland et al., 2008)... Effekten var störst av långa kolnanorör, vilket överensstämmer med effekterna av asbest. IARC har klassat vissa, men inte alla kolnanorör som cancerframkallande (Grosse et al., 2014; Kuempel et al., 2017; Pauluhn, 2010). Två studier har visat att genom att modifiera ytan på kolnanorör kan deras egenskaper förändras och så att de inte längre (eller inte längre i samma utsträckning) bildar granulom (Li et al., 2013).

4.1 Exponeringsvägar

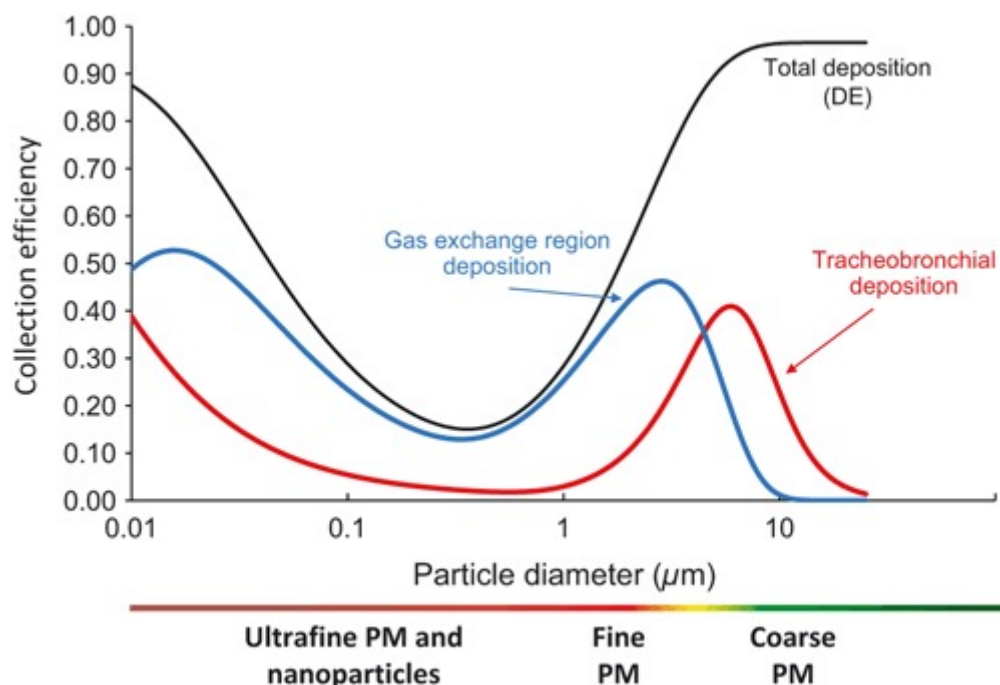
Nanomaterial kan komma in i kroppen på flera olika sätt. De tre viktigaste exponeringsvägarna är inandning, nedsväljning (mag-tarmkanalen) och hudupptag. Upptag i blod (injektioner, intravenöst) är också en möjlighet och är väl utforskat i farmakologiska och toxikologiska studier. Men denna typ

av upptag är inte särskilt troligt på arbetsplatser och kommer därför inte att diskuteras i denna rapport.

4.1.1 Inandning

Under de senaste decennierna har intresset för möjliga effekter på grund av exponering för luftburna nanopartiklar ökat. I den vetenskapliga världen ses inandning som den viktigaste exponeringsvägen för nanopartiklar och ett stort antal studier har visat på negativa hälsoeffekter efter inandning (Braakhuis et al., 2014; Hoet et al., 2004; Shvedova et al., 2008). För att bestämma upptaget av luftburna nanopartiklar, behövs kunskap om var nanopartiklarna deponeras, mekanismer för upptag och om och hur partiklarna bryts ned, upplöses, omvandlas eller inlagras i vävnad.

Nanopartiklar deponeras i olika delar av luftvägarna (Fleming et al., 1996). Beroende på storlek, avsätts partiklarna i varierande grad i näsa, mun och svalg, i de övre luftvägarna respektive i alveolerna, se figur 1. En stor del av de nanopartiklar som andats in följer med utandningsluften ut.



Figur 1. Deposition av partiklar av olika storlekar i lungorna. Avsättning i alveolerna (dvs. lungblåsorna) visas av den blå linjen (Gas exchange region deposition). Deposition i bronkerna visas av den röda linjen (Tracheobronchial deposition). Den svarta linjen anger total deposition, dvs. hur stor andel av partiklarna i de olika storleksintervallen som deponeras i lungorna. Källa: (Hofmann, 2011; Stapleton et al., 2012)

Figur 1 bygger på modellering av hur partiklarna deponeras i luftvägarna. Ur figuren kan exempelvis utläsas att av partiklar med en diameter av cirka 10 nm avsätts i storleksordningen 40 % av partiklarna i bronkerna och 50 % i alveolerna. För partiklar med en (aerodynamisk) diameter på 100 nm avsätts mindre än 10 % i bronkerna och drygt 20 % i alveolerna. Det innebär att knappt 70 % av dessa partiklar sannolikt följer med utandningsluften ut ur lungorna. I alveolerna tas de upp av makrofager som sedan rör sig upp till bronkiolerna och med hjälp av cilierna transporteras makrofager bort ur lungorna. Det har även föreslagits att makrofager skulle kunna bära med sig partiklar till lymfsystemet.

De nanopartiklar som deponeras i luftvägarna kan brytas ner (metaboliseras) på olika sätt, varefter nedbrytningsprodukterna tas upp och transporteras bort. Nanopartiklar kan också transporteras bort av cilier som transporterar bort partiklar från luftvägarna. En del partiklar, främst de som är svårlösliga och sannolikt också de som är fiberformade kan bli kvar i lungan. Om och hur partiklarna transporteras bort beror bland annat på deras egenskaper, t.ex. löslighet, form och storlek.

4.1.2 Nedsväljning

Nanomaterial kan ingå i produkter som är avsedda att tas in via munnen, exempelvis mediciner och livsmedel.

På arbetsplatser beror nedsväljning av nanopartiklar vanligtvis på oavsiktligt intag via munnen. Nanopartiklar som andats in och som sedan förs bort från luftvägarna via cilier, transporteras med slem som vanligtvis sväljs och på det sättet kommer ner i mag-tarm-kanalen.

Oavsiktligt intag kan till exempel bero på kontakt mellan mun och förorenade händer, kläder eller andra föremål (Cherrie et al., 2006). Oavsiktligt intag förekommer och är vanligare än vad många kanske tror. Exempelvis visar en studie i Storbritannien att 16 % av den arbetsföra befolkningen oavsiktligt kan få i sig farliga ämnen via munnen (Cherrie et al., 2006). Tyvärr är det svårt att mäta omfattningen av intag via munnen och nedsväljning. Det finns inga standardiserade metoder för detta och få studier har gjorts. (Ng et al., 2016).

Ett fåtal studier har undersökt upptag och metabolisering av nanomaterial i mag-tarmkanalen. Betydande upptag av vissa nanomaterial har visats i djur efter oral administrering, men dessa studier har till stor del inriktats mot relativt höga doser (Gaiser et al., 2009; Schleh et al., 2012). Upptaget ökade också när partikelstorleken minskade (Jani et al., 1990). Upptag via människors mag-tarmkanal har inte studerats. Sannolikt har både partikelstorlek och ytkemi betydelse för hur mycket av de nanopartiklar som svalts som tas upp via mag-tarmkanalen (Cao et al., 2016; Jani et al., 1990; Mahler et al., 2012) (Jani et al., 1990).

4.1.3 Hudupptag

Huden är kroppens största organ och exponeras för många kemiska ämnen, både i partikelform och i gasfas. Det är därför viktigt att bedöma risken med eventuellt hudupptag. Befintliga studier om upptag av nanopartiklar via huden är delvis motstridiga. Det finns studier som har visat att nanopartiklar kan tränga igenom huden, medan andra inte kunnat påvisa detta (Adachi et al., 2013; Filon et al., 2015; Wu et al., 2009). Studier tyder på att nanopartiklarnas storlek har betydelse för om de kan tränga igenom huden. Exempelvis finns en studie som visar att nanopartiklar med en diameter ≤ 4 nm kan tränga in och igenom intakt hud. Irritationer, skärsår och sjukdomar som dermatit, eksem och psoriasis kan påverka hudens barriärfunktion (Monteiro-Riviere, 1996). När hudbarriären är skadad kan nanopartiklar lättare tränga igenom huden. Även detta upptag har visats vara storleksberoende. Partiklar med en diameter på upp till 45 nm verkar kunna tas upp via skadad hud (Filon et al., 2015). Sammanfattningsvis tyder de begränsade studier som gjorts på att ett visst upptag av åtminstone de minsta nanopartiklar via huden är möjligt men betydande upptag genom huden är osannolikt.

5 Åtgärder mot exponering för nanopartiklar

Nanopartiklar är, som namnet anger, extremt små partiklar. Samtidigt har luftburna nanopartiklar egenskaper som liknar gaser, vilket beror på att de har en så liten massa att deras rörelseenergi och sedimentationshastighet är låg jämfört med mikropartiklar. Man kan därför utgå från att nanopartiklar i stort sett sprids och följer luftströmmar på samma sätt som gaser gör. Nanopartiklar som agglomererat bildar större kluster och börjar då också få egenskaper som liknar större partiklar vilket bland annat innebär att de kan sedimentera. Skillnaderna är dock inte större än att åtgärder som fungerar för större partiklar, även kan användas för nanopartiklar (Schneider, 2007). Åtgärder ska därför vidtas enligt gällande lagar och föreskrifter (AFS, 2014:43; Arbetsmiljölagen).

Partiklarnas egenskaper exempelvis deras rörelseenergi och sedimentationshastighet har betydelse för:

- Om partiklarna sedimenterar eller fortsätter att vara luftburna och följer luftströmmarna i lokalen.
- Hur lätt partiklar kan fångas in av processventilation, exempelvis punktutslug. Partiklar med en stor rörelseenergi (exempelvis stora partiklar som kastas ut t.ex. från en slipskiva) är svårare att fånga in än nanopartiklar, eftersom nanopartiklar har betydligt mindre rörelseenergi på grund av sin lägre massa.

Åtgärder som vidtas av arbetsmiljöska ska följa en prioritetsordning, en så kallad åtgärdstrappa (AFS, 2014:43).

5.1 Eliminering och substitution

Om man har en process där det finns en exponeringsrisk för ett skadligt ämne är det säkraste sättet att byta ut detta mot ett mindre skadligt ämne.

När det gäller processer där nanopartiklar genereras som en oönskad biprodukt är det många gånger svårt men inte omöjligt att undvika att nanopartiklar bildas. Vid svetsning kan man överväga materialval, då vissa ämnen som överförs till svetsröken är farligare än andra (exempelvis krom och mangan), men partiklar kommer att bildas oavsett gods, elektrod och svetsmetod. Dieselfordon kan i vissa fall bytas ut mot elfordon när det är frågan om arbete i inomhusmiljöer (exempelvis truckar), men för vissa uppgifter krävs dieselfordon.

Vid arbete med nanomaterial har dessa valts ut för att de har önskvärda, specifika egenskaper just på grund av sin storlek. Det är därför inte troligt att det går att byta material till grövre storleksfraktioner.

5.2 Tekniska åtgärder

En typ av åtgärd som är vanlig för luftburna föroreningar är någon form av ventilation för att avlägsna de luftföroreningar som uppkommer. Oftast är inte allmänventilation någon lämplig lösning på egen hand, dels för att föroreningarna kommer att passera utföraren av arbetet, dels för att det blir stora volymer att ventileras bort, vilket kräver mycket energi. Föroreningar fångas lämpligen upp så

nära källan som möjligt. Tekniker som inkapsling och processventilation kan implementeras på samma sätt som för andra luftburna aerosoler (NIOSH, 2007).

5.2.1 Inkapsling

Inkapsling av en process kombinerat med undertryck fungerar väl så länge man inte behöver komma åt processen i någon större utsträckning. Vid tillverkning av nanomaterial finns det många gånger krav på hög renhet i produktionen, vilket innebär att processer kapslas in av processtekniska skäl. Den nytta åtgärden har ur ett arbetsmiljöperspektiv är i många fall en sekundär effekt.

5.2.2 Vätning av material

Våta material dammar inte. Däremot kan sprayer göra att suspenderade nanopartiklar blir luftburna. Nanomaterial hanteras ofta i suspensioner av processtekniska skäl, antingen då de bildas i vätskefas, eller för att förhindra aggregering. Den nytta åtgärden har ur ett arbetsmiljöperspektiv är därför i många fall en sekundär effekt.

5.2.3 Processventilation

Lokala utsug är lämpliga åtgärder då det finns behov av att komma åt processen där nanomaterial hanteras eller bildas. Vid implementering av denna lösning är det viktigt att utsugen har tillräcklig kapacitet för att samla upp den luftburna föroreningen och att de placeras så nära källan som möjligt. En tumregel är att utföraren av arbetet inte ska kunna ha sitt huvud mellan källan och utsuget. Då nanopartiklar i stor utsträckning följer luftströmmar är effektiviteten hos åtgärder känslig för störande drag och turbulens. (Heitbrink et al., 2014). Störning kan exempelvis komma från allmänventilation och självdrag från öppna portar.

5.2.4 Automatisering

Om det är möjligt är en lämplig åtgärd att eliminera behovet av direkthantering av en process. Automatisering av satsning av dammande material till en process och svetsrobotar är exempel på denna typ av åtgärd. Det som är viktigt att säkerställa är att luftburna föroreningar från den automatiserade processen inte sprids i lokalen. Det kan därför behövas en kombination med andra tekniska åtgärder.

5.3 Organisatoriska åtgärder

Som ett komplement till tekniska åtgärder kan det vara lämpligt att vidta organisatoriska åtgärder så som:

- Separering av arbete med nanomaterial från övrig verksamhet.
- Minimering av exponeringstid.
- Minimering av mängder som hanteras vid varje tidpunkt.
- Regelbunden städning.

Dessa åtgärder räcker inte för att eliminera exponeringsrisker, men kan minska omfattningen på tekniska åtgärder. Om tekniska åtgärder inte kan tillämpas, exempelvis vid tillfälliga arbetsplatser, är de organisatoriska åtgärderna ett lämpligt komplement till personlig skyddsutrustning.

Ytterligare organisatoriska åtgärder är utbildning av berörd personal så att de utför arbetet på ett så bra sätt som möjligt med avseende på exponering för nanopartiklar, samt att inkludera de som riskerar exponering i ett särskilt hälsoövervakningsprogram.

5.4 Personlig skyddsutrustning

Det sista steget i åtgärdstrappan är användning av personlig skyddsutrustning. Nanopartiklar fångas effektivt upp av partikelfilter av P3-klass (Rengasamy and Eimer, 2011) Filter med sämre avskiljningsförmåga (exempelvis P1 och P2 eller de beteckningar som används i USA, exempelvis N95) bör inte användas som skydd mot exponering för nanopartiklar eftersom det inte är säkert att de ger ett tillräckligt bra skydd (Huang et al., 2013). Till skillnad från grövre partiklar beter sig nanopartiklar nästan som gasformiga molekyler. De kan därför med större lätthet följa med luftflödet igenom glipor mellan skydd och ansikte (Rengasamy and Eimer, 2011) Det är därför extra viktigt att andningsskydd är personligt utprovade med ett passningstest, att användaren är välrakad (inte lika viktigt vid användning av aktiva skydd med övertryck), att det finns goda rutiner för underhåll och att användarna är väl informerade om dessa.

6 Vad kan mätningar av nanopartiklar användas till?

Mätningar kan göras av olika skäl och för att uppnå olika mål. Gemensamt för de allra flesta mätningar är att de görs som en del i en riskbedömning. Mätningar kan dock användas för att bedöma olika risker och även som underlag för beslut om åtgärder men också som underlag för vilka åtgärder som behövs och kan förväntas ge bäst effekt. Oavsett vad mätningarna ska användas till, behöver man beakta att hälsoriskerna inte enbart beror på förekomsten av nanopartiklar utan också påverkas av vilket nanomaterial som hanteras, partiklarnas form och löslighet mm.

6.1 Jämförelse med gränsvärden

Allra vanligast är att mätningar görs för jämförelse med gränsvärden. Denna typ av mätningar görs personburet (eftersom det är den anställdes exponering som är i fokus) och bygger på att det finns gränsvärden. Mätningarna görs antingen för att bestämma medexponeringen under en hel arbetsdag eller för 5 eller 15 minuter, beroende på om det gränsvärde man vill jämföra med är ett nivågränsvärde (hel arbetsdag) eller korttidsgränsvärde (vanligtvis 15 minuter). De flesta nanomaterial har främst långsiktiga effekter, vilket innebär att det sällan finns eller är relevant att jämföra med korttidsgränsvärden.

Mätningar med detta syfte görs vanligtvis med någon form av filterteknik, dvs. luft pumpas genom ett filter för senare analys på laboratorium. Som framgår av avsnitt 3 finns det idag i stort sett inga gränsvärden specifikt för nanomaterial. De gränsvärden som finns gäller för vissa ämnen eller

material, oavsett partikelstorlek. För ett fåtal ämnen finns förslag på riktvärden för ämnen i nanostorlek. I takt med att fler rikt- och gränsvärden kommer fram för nanomaterial, kommer sannolikt denna typ av mätningar att bli allt viktigare. Tillsvidare får befintliga gränsvärden och föreslagna riktvärden användas i kombination med en försiktighetsprincip vid utvärdering av exponeringsmätningar.

6.2 Identifiering av föroreningskällor och spridningsvägar

Ett intressant användningsområde är att genomföra mätningar för att identifiera källor och spridning av **nanopartiklar** via luften. Syfte kan exempelvis vara att kartlägga hur halterna varierar på ett arbetsställe och under olika delar av en process, för att förstå vid vilka moment och från vilka platser som nanomaterial sprids till luften och hur dessa partiklar sedan sprids i lokalen och till de som arbetar där. Denna typ av mätningar kräver helt andra mätstrategier än mätningar för jämförelse med gränsvärden. För denna typ av mätningar är det ofta en fördel att använda bärbara direktvisande instrument, eftersom de möjliggör mätningar nära intressanta processdelar och mätningar som visar hur halterna varierar över tid under olika delar av en process.

6.3 Utvärdering av genomförda åtgärder

Mätningar kan också användas för att **utvärdera åtgärder som genomförts**. En sådan utvärdering bygger vanligtvis på att samma typ av mätning görs före och efter åtgärd. Dessa mätningar kan innefatta både personburna mätningar av exponering och mätningar för att jämföra föroreningskällor och spridning före och efter åtgärd. Ofta är produktionsprocesser komplexa och föroreningar sprids inte enbart från en punkt eller ett processteg. I sådana fall är det en fördel att göra en mer detaljerad utvärdering av hur åtgärderna påverkar föroreningskällorna och spridningen av föroreningar.

6.4 Utvärdering av agglomerering

Tidigare studier har visat att nanopartiklar tenderar att klumpa ihop sig till löst bundna agglomerat eller aggregat där partiklarna är starkare bundna till varandra. Betydelsen av agglomerering för hälsoriskerna med nanopartiklar har diskuterats och frågan är om hälsoriskerna med agglomerat och aggregat är mer lika hälsoriskerna med stora partiklar eller om agglomeraten och aggregaten har ungefär samma egenskaper som nanopartiklarna. Möjligen är det så att det inte spelar så stor roll om nanopartiklar förekommer i fri form eller som agglomerat/aggregat eftersom den totala ytan är ungefär densamma för agglomerat/aggregat som för fria nanopartiklar. Samtidigt kan ytans reaktivitet påverkas vilket kan innebära att hälsoriskerna förändras. Dessa diskussioner har lett till ett intresse för att mäta inte bara förekomsten av nanopartiklar utan också av agglomerat och aggregat.

För de mätningar som initieras av företag som ett led i riskbedömningen är normalt sett utvärdering av agglomerering inte särskilt intressant. Även om man mäter förekomsten av agglomerat och

aggregat är det för närvarande svårt att dra några slutsatser utgående från mätningarna, eftersom kunskapen om vilken betydelse detta har för hälsoeffekterna vid exponering är begränsade.

Slutsatsen av detta är att utvärdering av förekomst av agglomerat och aggregat i första hand är av intresse för forskare. För enskilda arbetsplatser som behöver göra mätningar för att bedöma riskerna med de nanomaterial som hanteras är detta av mindre intresse.

7 Vilka mått speglar bäst nanomaterials toxicitet?

Idag saknas konsensus om vilket eller vilka mått som bäst speglar toxiciteten hos nanomaterial. Det finns enighet om att kunskap om nanomaterials fysiska och kemiska egenskaper behövs för att bedöma eventuella risker. En debatt pågår om vilket eller vilka av nedanstående mått, masshalten, antalskoncentrationen eller ytan som är mest relevanta för toxiciteten (Hennen, 2010).

Nedanstående räkneexempel illustrerar vilken betydelse valet av måttenhet har. Nanopartiklar har liten massa och om man mäter masshalten, har nanopartiklar vanligtvis en låg masshalt jämfört med större partiklar. Mäter man antalskoncentrationen, är vanligtvis antalet nanopartiklar mycket högre än antalet mikropartiklar. Vill man mäta ytan, så har samma massa av nanopartiklar större yta än mikropartiklar med samma massa. Eftersom massan av nanopartiklar oftast är mindre än för mikropartiklar, är det inte säkert att skillnaden i yta i praktiken blir så stor.

Dessa räkneexempel illustrerar att valet av måttenhet kan ha stor betydelse för om de uppmätta halterna uppfattas som låga eller höga. Frågan är då vilka måttenheter som är mest relevanta om man vill använda mätningar för att bedöma riskerna med exponering för nanopartiklar.

Några räkneexempel

1. Hur många gånger fler nanopartiklar med diametern 10 nm behövs det för att masshalten ska bli lika hög som halten av mikropartiklar med diametern 1 μm (=1 000 nm)? (1 nm = 10^{-9} m)

Nano- och mikropartiklarna består av samma material och har därför samma densitet. Det räcker därför att räkna ut hur många nanopartiklar som behövs för att volymen ska bli samma som för en mikropartikel. Volym för sfärer beräknas med formeln

$V = (4 \times \pi \times (d/2)^3)/3$ där V = volym och d = diametern och $d/2$ är radien.

$$V_{1\mu\text{m}}/V_{10\text{nm}} = 500^3 / 5^3 = 1\,000\,000$$

Svar: En skillnad i diameter på 100 innebär att det behövs 1 miljon nanopartiklar för att masshalten ska bli densamma som masshalten av en mikropartikel.

2. Hur stor skillnad är det på ytan av nano- och mikropartiklar som har samma massa (eller masshalt), exempelvis en miljon nanopartiklar med diametern 10 nm jämfört med en mikropartikel med diametern 1 μm (1 000 nm)?

Ytan av en sfärisk partikel kan beräknas med formeln

$A = 4 \times \pi \times r^2$ där A är sfärens area och r är sfärens radie (dvs. halva diametern d)

Ytan för 1 miljon nanopartiklar jämfört med en mikropartikel kan beräknas enligt nedan

$$1\ 000\ 000\ A_{10\text{nm}} / A_{1\ \mu\text{m}} = 1\ 000\ 000 * (4 \times 3,14 \times 5^2) / (4 \times 3,14 \times 500^2) = 1000\ 000 \times 5^2 / 500^2 = 100$$

Nanopartiklarnas yta är 100 gånger större än ytan av en mikropartikelns med samma massa som nanopartiklarna.

Svar: *En skillnad i diameter på 100 innebär att nanopartiklarna har en 100 gånger större yta än samma massa av mikropartiklar.*

Observera att beräkningen ovan bygger på antagandet att partiklarna är sfäriska. Om partiklarna istället är porösa, ökar ytan ytterligare.

7.1 Masshalt, mg/m³

Masshalten (mg/m³) har varit och är fortfarande den måttenhet som oftast används för gränsvärden och vid mätning av exponering för partiklar i arbetsmiljön. Under de senaste decennierna har mätning av masshalt ifrågasatts när det gäller att bedöma riskerna med exponering för luftburna nanopartiklar.

Flera studier visar att åtminstone för vissa material innebär partiklar i nanostorlek större hälsorisker än större partiklar av samma material (se avsnitt 4). Vid mätning av masshalten är nanopartiklarnas massa vanligtvis mycket mindre än massan av partiklar i mikrostorlek. Om hälsoriskerna varierar med partikelstorleken, går det inte att utvärdera hälsoriskerna, om man inte samtidigt har detaljerad information om fördelningen av partiklar i olika storleksfraktioner. Eftersom det idag i stor utsträckning saknas kunskap om hälsoeffekter av nanopartiklar av olika material (inklusive gränsvärden för nanopartiklar) så är det svårt för att inte säga omöjligt att tolka mätningar av masshalten av nanopartiklar. I praktiken innebär det att om man gör mätningar av masshalten och vill använda mätresultatet för att göra en riskbedömning, jämför man ändå med gränsvärdet. Om man har uppgift om masshalten av nanopartiklar, använder man sig av en försiktighetsprincip vid bedömningen av dessa halter, dvs. utgår ifrån att halten med god marginal bör ligga under det gällande gränsvärdet.

Eftersom kunskap om masshalten inte räcker för att utvärdera riskerna med nanopartiklar, har intresset ökat för användning av andra mått som antalshalten (antalet partiklar per ml) och nanopartiklarnas totala yta men också för att mäta massa, antal eller yta för olika storleksfraktioner av partiklar.

7.2 Partikelhalt, antalskoncentration

De flesta studier av halten nanopartiklar i arbetsmiljön mäter partikelhalten som antalskoncentrationen dvs. antal nanopartiklar per ml luft (#/ml) (Borm et al., 2006). Partikelhalten är relativt lätt att mäta med direktvisande instrument (se vidare avsnitt 8.3 för diskussion om mätinstrument). Antalet partiklar beror inte bara på storleksfördelningen av partiklarna i det ursprungliga nanomaterialet utan påverkas av eventuell bildning av agglomerat eller aggregat vilket diskuteras i nästa avsnitt.

Relevansen av partikelhalten för hälsoeffekterna av nanopartiklar är oklar. Eftersom hälsoeffekterna varierar beroende på vilket material partiklarna består av, räcker det inte att mäta partikelhalten. Mätning av partikelhalten brukar kombineras med att partikelhalten mäts i olika storleksfraktioner. Ibland kan man också analysera den kemiska sammansättningen av partiklarna för att bestämma vilka ämnen de består av.

Mätning av partikelhalten är enkel och användbar när det gäller att kvantifiera halter, t.ex. exponeringar eller halter nära källan. Det är dock svårt att korrelera partikelhalten till hälsoeffekter av nanopartiklar. I flera mätstrategier som utvecklats, rekommenderas mätning av partikelhalten som ett bra mått för att identifiera och värdera källor som sprider nanopartiklar (Brouwer et al., 2004). Partikelhalten kan därför vara ett bra mått för att kartlägga källor och spridning eller utvärdera åtgärder, men ett sämre mått för att utvärdera hälsorisker med exponering för nanopartiklar.

7.3 Partiklarnas storleksfördelning

Fördelning av partiklar i olika storleksintervall (fraktioner) används ofta som ett komplement till mätning av masshalt eller partikelhalt. Bestämning av storleksfördelningen krävs för att man ska kunna separera nanopartiklar från andra större partiklar.

När det gäller masshalt mäts sedan många år den respirabla fraktionen, dvs. partiklar som är så små att de når längst ner i lungorna (alveolerna) och det finns även gränsvärden för respirabel fraktion av vissa ämnen. Den respirabla fraktionen innefattar nanopartiklarna men även betydligt större partiklar (mikropartiklar), upp till flera μm i diameter. Det finns idag inte något enkelt och etablerat sätt att mäta masshalten av fraktionen nanopartiklar. När det gäller mätning av partikelhalten, används ofta direktvisande instrument och många av dessa instrument kan också analysera partiklarnas storleksfördelning.

Partiklars storleksfördelning har relevans för deras hälsoeffekter. Åtminstone för vissa partiklar ökar den biologiska aktiviteten när partikelstorleken minskar (Nel et al., 2006).

Ett problem med mätning av luftföroreningar är att partiklarnas storleksfördelning förändras kontinuerligt. Agglomerat och aggregat kan bildas av nanopartiklar när de förekommer som luftföroreningar och slås ihop till större ansamlingar av partiklar som är mer eller mindre hårt bundna till varandra. Agglomerat som bildas av nanopartiklar varierar i storlek men kan bli upp till mikrometer i diameter. När partiklar agglomererar minskar antalet partiklar och speciellt nanopartiklarna, och antalet stora partiklar ökar något. Därför bör man mäta partikelhalten även för olika storleksintervall av mikropartiklar.

En fördel med mätning av partiklarnas storleksfördelning är att det möjliggör uppskattning av partiklarnas massa och yta (Oberdörster et al., 2005a). För en noggrann beräkning behöver man dessutom känna till partiklarnas form. Ofta görs antagandet att partiklarna är sfäriska. För beräkning av massan krävs dessutom att också partiklarnas densitet är känd. Ofta görs antaganden om densiteten, för att möjliggöra beräkning av masshalten.

7.4 Ythalten, ett mått på partikelytan

Den totala ytan per massenhet (mg) ökar när partikelstorleken minskar vilket innebär att ytan för en viss masshalt av nanopartiklar är större än ytan för motsvarande masshalt av mikropartiklar. Flera studier tyder på att partiklarnas ytegenskaper har stor betydelse för deras egenskaper, eftersom

reaktioner sker på partiklarnas yta. Om hälsoeffekten exempelvis beror på oxidativ stress, så ökar toxiciteten med ökande yta, vilket innebär att mätning av ytan är mer relevant ur hälsosynpunkt än mätning av masshalt eller partikelhalt. Det är därför intressant med mått på ythalten, som exempelvis kan mätas i nm^2 per cm^3 luft (Maynard, 2006).

I en studie jämfördes titandioxid i nano och mikrostorlek. Studien visade att nano-titandioxid gav en kraftigare inflammatorisk reaktion (Oberdörster et al., 2000). Liknande resultat har erhållits också vid studier av andra material som toner till kopieringsmaskiner och partiklar i dieselvagnar (Oberdörster et al., 1994). Dessa resultat tyder på att ythalten kan vara en bättre indikator för toxicitet och hälsoeffekter än masshalt eller partikelhalt.

Även om ythalt är en intressant parameter, finns ingen konsensus om hur den ska mätas och det finns olika sätt att definiera ythalten. Dessutom saknas kunskap om hälsoeffekter i relation till ythalten. Om ythalten ska kunna användas, krävs forskning om detta (Leskinen et al., 2012).

En standardiserad metod för att mäta ythalten är Brunauer-Emmett-Teller-metoden (BET) (Brunauer et al., 1938). Denna metod anses vara tillförlitlig för bestämning av ythalt när antalet nanopartiklar är stort. För arbetsmiljömätningar där antalet nanopartiklar ofta är mindre, är det svårare att bestämma ythalten.

7.5 Andra egenskaper

7.5.1 Agglomerering och aggregering

Som diskuterats ovan, kan agglomerering och aggregering ha betydelse för partiklarnas storleksfördelning och även för uppmätta partikelhalter.

Agglomerering och aggregering kan förändra inte bara partikelhalten och storleksfördelningen utan också partiklarnas form. Det är oklart vilken betydelse agglomerering och aggregering har för hälsoeffekterna av partiklar. Det finns dock en del som talar för att även om nanopartiklar agglomererar eller aggregeras, påverkas ythalten endast i begränsad omfattning, vilket skulle innebära att toxiciteten knappast förändras, förutsatt att toxiciteten främst beror på reaktioner på partiklarnas yta.

Om nanopartiklar agglomererar/bildar aggregat först när de kommit in i kroppen, t.ex. andats in, är en möjlig effekt att metabolisering och utsöndring av partiklarna går långsammare, vilket skulle kunna öka hälsopåverkan av partiklarna (Bruinink et al., 2015). Nanopartiklar som agglomererat eller bildat aggregat innan de andats in och som format stora kluster av partiklar (aerodynamisk diameter på fler μm) kan skiljas av i de övre luftvägarna vilket kan innebära att de i mindre utsträckning når ner till lungorna.

7.5.2 Löslighet och bioackumulering

Upptag och utsöndring av ämnen påverkas av deras löslighet. Ämnen som man exponeras för kontinuerligt och som utsöndras långsamt kan ackumuleras i kroppen, s.k. bioackumulering. Bioackumulering innebär att halterna gradvis ökar, eftersom utsöndringen går långsamt. Halterna av ämnen som bioackumuleras kan bli så höga att de ger hälsoeffekter.

Nanopartiklar som är lösliga, utsöndras vanligtvis snabbare ur kroppen vilket minskar risken för hälsoeffekter. Det finns dock joner som är toxiska och som kan bioackumuleras.

Löslighet har bl.a. studerats för kolnanorör, med tanke på eventuella likheter med asbest (se avsnitt 4). Två studier visar att vissa kolnanorör kan brytas ner. Enkelväggiga kolnanorör bryts ner av myeloperoxidas, ett enzym som finns i hög halt i granulocyter och frisätts då cellerna aktiveras (Fadell, 2017; Kagan et al., 2010). I en annan rapport beskrevs att makrofager kan bryta ner enkelväggiga kolnanorör (Kagan et al., 2014).

Inom EU-projektet NanoValid har förslag tagits fram om att dela in nanomaterial i olika klasser, beroende på deras löslighet och form (Baron Miriam et al., 2015).

7.5.3 Ytegenskaper

Egenskaper som har betydelse för ytegenskaperna hos ämnen inklusive nanomaterial är (Oberdörster et al., 2005b):

- Kemisk sammansättning
- Form
- Porositet
- Kristallinitet
- Ytans elektriska laddning
- Ytans polaritet, om den är hydrofil eller hydrofob

Den kemiska sammansättningen har stor betydelse för deposition, absorption och utsöndring av nanomaterial. Detta påverkar i sin tur toxiciteten. En del tillverkade nanopartiklar består av olika material. Exempelvis kan ytorna vara belagda med annat ämne, vilket komplicerar bedömningen av hälsoeffekter.

Nanopartiklar finns i olika former, exempelvis sfärer, flak och fibrer. Exakt vilken betydelse som formen har för ämnens toxicitet är inte känd, men formen antas ha betydelse för deposition av nanopartiklar t.ex. i luftvägarna, absorption, cellupptag och utsöndring (Kagan et al., 2014).

Ytans laddning kan också ha betydelse. En studie visade exempelvis att toxiciteten hos silverpartiklar i nanostorlek inte enbart berodde på dosen utan också på partiklarnas laddning (El Badawy et al., 2010).

Fasta partiklar kan vara kristallina eller amorfa. Kristallinitet har betydelse för partiklars toxicitet (Perelshtein et al., 2015). En studie visar att kristallinitet ökar ytornas reaktiva förmåga och bildning av reaktiva ämnen och därmed ökar risken för skador på cellerna (Johnston et al., 2009).

8 Mätmetoder för att mäta halterna av nanopartiklar i luft

8.1 Direktvisande instrument och filterprovtagning

Mätning av nanopartiklar i luft görs enligt två principer. Mätning kan göras med direktvisande instrument eller genom uppsamling av partikulära ämnen i luft på filter för senare analys på laboratorium. För jämförelse med gränsvärden (medelvärden för masshalten över en arbetsdag) används främst filterprovtagning. För att följa hur halten varierar över tid eller i rummet men också för att mäta partikelhalt eller ythalt, används direktvisande instrument. Direktvisande instrument kan också användas för att mäta partikelstorleken och fördelningen på olika storleksfraktioner. Partiklarnas form kan bara studeras med hjälp av elektronmikroskop.

Det finns för- och nackdelar med både filterprovtagning och direktvisande instrument. Nedan beskrivs dessa olika mätmetoder mer i detalj och för- och nackdelar med metoderna beskrivs och diskuteras.

8.2 Störningar från andra luftföroreningar

En av svårigheterna med att mäta antalet partiklar är att det kan vara svårt att skilja partiklar som härrör från de nanomaterial man är intresserad av från partiklar som härrör från andra föroreningskällor, exempelvis naturligt förekommande nanopartiklar som också förekommer på den arbetsplats där man gör mätningen. Detta behöver man beakta oavsett om man mäter med direktvisande instrument eller med filterprovtagning och oavsett om man mäter masshalten, antalskoncentrationen, storleksfördelningen eller partikelytan.

För att kunna bestämma om partiklarna är de nanopartiklar man är intresserad av eller andra partiklar, krävs analys av den kemiska sammansättningen. Detta är vanligtvis svårt eller omöjligt att göra när man mäter med direktvisande instrument. Filterprover kan analyseras, men beroende på vilken analys som krävs, kan kostnaden variera.

Exempel på föroreningskällor som kan störa mätningar av nanopartiklar är (Kuhlbusch et al., 2004; Peters et al., 2008; Peters et al., 2006).

- Förbränningsavgaser
- Vacuumpumpar
- Förbränning av naturgas
- Fordonsavgaser, t.ex. från dieseltruckar, lastfordon, gaffeltruckar (diesel, propan, eller bensindrivna)
- Svetsning
- Lödning
- "Heat sealing" (varmförsegling, värmeförslutning, plast)
- Utomhusluft och recirkulerad ventilationsluft

- Cigarettrök

Andra störkällor som noterats vid mätningar inom detta projekt och vid tidigare mätningar som gjorts av IVL är (Christensson, 2014):

- Stearinljus
- Skalning av citrusfrukter
- Pensling av epoxiharts. Även vad som kan uppfattas som försiktig manuell pensling kan sprida nanopartiklar
- Vattendimma, (när vattenånga kondenserar)

8.3 Direktvisande instrument

Under de senaste decennierna har mätmetoder och mätinstrument för mätning av nanopartiklar utvecklats. Det har lett till att det idag finns flera instrument som är förhållandevis enkla att använda, lätta och bärbara, vilket möjliggör mätning av nanopartiklar på arbetsplatser (Methner et al., 2010). Utvecklingen av metoder och instrument kommer med stor säkerhet att fortsätta också under kommande decennier.

En fördel med de direktvisande instrumenten är att de kan ge snabb (direkt) information om förekommande halter av nanopartiklar. Instrumenten kan också användas för att studera hur halterna varierar över tid, vilket innebär att man kan koppla förekomst av höga halter till en aktivitet eller del av processen som sprider nanopartiklar. En annan fördel är att instrumenten kan bäras runt i en lokal eller intill en process och det är också möjligt att identifiera ställen med förhöjda halter och identifiera läckage från exempelvis slutna processer.

En begränsning med befintliga mätinstrument är att de inte kan användas för personburna mätningar. För detta ändamål krävs betydligt lättare och mindre instrument som kan bäras utan alltför mycket besvär eller obehag. Många av mätinstrumenten kan dock bäras runt på arbetsplatsen för mätning i olika mätpunkter eller för att studera eventuella läckor eller spridning av nanopartiklar. Det är också möjligt att hålla instrumenten i närheten av andningszonen under en period (dock knappast en hel arbetsdag).

En annan begränsning är att instrumenten inte kan användas för att bestämma kemisk sammansättning hos partiklarna. För bestämning av kemisk sammansättning krävs filterprover som analyseras på laboratorium. Instrumenten kan inte heller skilja mellan partiklar, agglomerat och aggregat. Förekomst av agglomerat och aggregat kan av instrumenten tolkas som förekomst av partiklar med ungefär den diameter som agglomeraten/aggregaten har.

När resultat från mätningar med direktvisande instrument ska tolkas, behöver man beakta att de flesta instrument är kalibrerade för sfäriska partiklar. Om de partiklar som förekommer istället exempelvis har fiberform, innebär detta en ökad osäkerhet i mätresultaten. Dessutom finns en osäkerhet i instrumentens beräkning av masshalt, eftersom instrumentens antagande om partiklarnas densitet kan skilja sig från deras reella densitet.

Idag finns instrument av olika typer för direktvisande mätning av partikelhalt och andra variabler som storleksfördelning och ythalt. Följande typer av instrument förekommer (de engelska begreppen används, eftersom det är de som oftast används). Ofta används förkortningarna för att snabbt tydliggöra vilken typ av instrument det handlar om.

- Condensation particle counter, CPC
- Scanning mobility particle sizers, SMPS
- Fast mobility particle sizers, FMPS
- Diffusion Charger-based Aerosol Monitors, DC
- Optical particle sizers, OPC. OPC används ibland som sammanfattande benämning på många olika typer av optiska partikelinstrument

Dessa instrument har olika egenskaper och prestanda, exempelvis när det gäller tidsupplösning (hur många mätvärden som erhålls t.ex. per minut), vilka partikelstorlekar som kan detekteras och hur höga respektive låga halter som kan detekteras. Det finns olika metoder (elektrisk och optisk) för att bestämma partiklars storleksfördelning och metoderna kan ge något olika resultat.

Flera studier har jämfört instrumenten exempelvis genom att mäta samtidigt med olika typer av instrument i samma miljö och sedan jämföra mätresultaten (Chung et al., 2014; Levin and Mölhave, 2014).

Tabell 4 ger en översikt över direktvisande instrument för nanopartiklar. Prestanda och egenskaper för de olika instrumenten är sammanställda i tabellen liksom styrkor och begränsningar med dem. Tabellen ger naturligtvis inte någon heltäckande bild av direktvisande instrument för mätning av nanopartiklar utan främst en översikt över de instrument som oftast nämns i litteratur om mätning av nanopartiklar. Dessa instrument har gett reproducerbara resultat vid mätningar av nanopartiklar. Resultat uppmätta med olika instrument varierar dock och studier visar att halter uppmätta med instrumenten varierar trots att de hanteras av personal som är väl insatta i hur instrumenten fungerar och är vana att göra mätningar. Noggrannheten i mätresultaten är i storleksordningen $\pm 30\%$ för olika typer av instrument (Asbach et al., 2009b; Asbach et al., 2012). Variationen beror främst på att instrumenten använder olika mätmetoder och olika algoritmer (beräkningsmetoder).

8.4 Olika typer av direktvisande instrument för att mäta nanopartiklar

Tabell 4. Exempel på olika metoder för direktvisande instrument för att mäta nanopartiklar (Asbach et al., 2009a; Asbach et al., 2012; Kaminski et al., 2013; Kuhlbusch et al., 2011; Leskinen et al., 2012; Levin et al., 2015; Linsinger T et al., 2012; Ludvigsson et al., 2016; Price et al., 2014). Mätområde är inte angivet, då det varierar mycket mellan olika modeller.

Metod	Mätprincip	T.ex. instrument/typ	Parameter	Fördelar	Begränsningar
CPC, Condensation Particle Counter	Isopropanol kondenserar på partiklar, därefter bestäms ekvivalent diameter genom ljusspridning	<ul style="list-style-type: none"> • TSI 8525 P-trak • TSI 3007 CPC 	<ul style="list-style-type: none"> • Partikelhalten 	<ul style="list-style-type: none"> • Hög tidsupplösning • Låg kostnad • Lätt att använda • Bärbar • Batteridriven 	<ul style="list-style-type: none"> • Endast en storleksfraktion • Låg max. konc. (100 000 #/cm³) • Behövs isopropanol
SMPS, Scanning Mobility Particle Sizer	Partiklarnas diameter bestäms genom elektrisk mobilitet	<ul style="list-style-type: none"> • TSI 3910 Nanoscan • GRIMM Mini-WRAS • Naneum Nano-ID 	<ul style="list-style-type: none"> • Partikelhalt i olika storleksklasser • Masshalt och ythalt beräknas 	<ul style="list-style-type: none"> • Bärbar • Batteridriven • Mäter med god noggrannhet 	<ul style="list-style-type: none"> • Hög kostnad för instrumentet
FMPS, Fast Mobility Particle Sizer	Partiklarnas diameter bestäms genom elektrisk mobilitet	<ul style="list-style-type: none"> • TSI 3090 EEPS • TSI 3091 FMPS 	<ul style="list-style-type: none"> • Partikelhalt i olika storleksklasser • Masshalt och ythalt beräknas 	<ul style="list-style-type: none"> • Hög tidsupplösning 	<ul style="list-style-type: none"> • Liten räckvidd (ej batteridrift) • Sämre mätnoggrannhet än SMPS • Stort instrument • Hög kostnad för instrumentet
DC, Diffusion Charger-based Aerosol Monitors	Partiklarna laddas upp och den partikelinducerade strömmen mäts. Analysområde begränsat med avseende på partikelstorlek.	<ul style="list-style-type: none"> • Testo DiSCmini • Aerasense NanoTracer • GRIMM NanoCheck 	<ul style="list-style-type: none"> • Partikelhalt • Medelpartikelstorlek • Ythalt 	<ul style="list-style-type: none"> • Bärbar • Batteridriven • Hög max konc. (~10⁶ #/cm³) 	<ul style="list-style-type: none"> • Endast en förutbestämd storleksfraktion • Indirekt mätprincip
		<ul style="list-style-type: none"> • LQ1-DC • TSI 3550 NSAM • TSI 9000 Aerotrak 	<ul style="list-style-type: none"> • Ythalt (Yta hos partiklar som deponeras i lunga), dvs. beräkning av yta för olika storleksfraktioner (bronkial och alveolär) 	<ul style="list-style-type: none"> • Hög max konc. (~10⁶ #/cm³) 	<ul style="list-style-type: none"> • Endast förutbestämda storleksfraktioner • Liten räckvidd (ej batteridrift) • Indirekt mätprincip • Resultaten kan vara svåra att tolka

Partikelhalten kan antingen mätas direkt med ett CPC-instrument eller indirekt med ett DC-instrument. CPC-instrumenten är populära för mätning av nanopartiklar eftersom de är relativt enkla att använda och billiga och dessutom känsliga för nanopartiklar. CPC-instrumenten kan även mäta med hög tidsupplösning.

DC-instrumenten använder en indirekt teknik där partiklarna laddas upp och bestämmer sedan storlek och partikelhalt utgående från den partikelinducerade ström som uppstår. Bestämning av partikelantal och storlek bygger på flera antaganden, vilket ökar osäkerheten i mätningen. Bland annat har instrumenten kalibrerats för sfäriska partiklar, varför betydelsen av förekomst av agglomerat och aggregat behöver undersökas (Asbach et al., 2009a) Mätning med DC ger en högre osäkerhet i resultatet än mätning med CPC-instrument (Asbach et al., 2012).

SMPS- och DC-instrument (NSAM & Aerotrak 9000) mäter ythalten med god tillförlitlighet för partiklar med en diameter under 100 nm, dvs. för nanopartiklar. Ythalten underskattas dock för större partiklar och speciellt också för porösa partiklar och stora aggregat (Ku and Maynard, 2005).

DC-instrument som mäter ythalten (t.ex. NSAM & Aerotrak 9000) ger tillförlitliga mätresultat både vid höga och låga partikelhalter och för partiklar med en diameter mellan 20 och 100 nm (Asbach et al., 2009a).

Sammanfattningsvis finns det flera olika instrument som kan användas för att mäta förekomst av nanopartiklar. Instrumentens prestanda varierar och alla har begränsningar. Mätresultaten behöver därför hanteras med försiktighet.

8.5 Analyismetoder för nanomaterial och partiklar

Innan direktvisande instrument utvecklades för mätning av nanopartiklar, analyserades uppsamlade prover (vanligtvis uppsamlade på filter) på laboratorium. I Bilaga 2 ges en översikt över olika kemiska metoder för laboratorieanalys av nanopartiklar på filter och deras för- och nackdelar. Även om laboratorieanalyser är kostsamma, är det idag den enda metoden för att identifiera vilket eller vilka ämnen som nanopartiklarna består av.

8.5.1 Filterprovtagning av luftburna nanopartiklar

Filterprovtagning används ofta för att provta partiklar inklusive nanopartiklar. Med filterprovtagning kan man mäta olika fraktioner. Etablerade och ofta använda filterhållare och olika typer av föravskiljare innebär att man kan provta en viss fraktion av partiklar, exempelvis:

- Inhalerbart damm, när provtagning görs med så kallad IOM-provtagare.
- Respirabelt damm, när provtagning görs med föravskiljare.
- Totaldamm när provtagning görs med öppen filterkasset.

Det finns idag ingen enkel föravskiljare som kan användas för att enbart mäta fraktionen nanopartiklar. Det innebär att när man mäter partiklar med någon av de andra metoderna kan man inte skilja ut nanopartiklarna från andra partiklar i provet. Delvis kan man hantera detta genom att analysera filtren i svepelektronmikroskop, men en noggrann kvantifiering av partiklar i olika storleksintervall är mycket tidsödande.

Flera faktorer påverkar avsättningen av partiklar på filter vid provtagning av luftburna partiklar. Principerna för provtagning av luftburna partiklar på filter är väl etablerade när det gäller partiklar i mikrostorlek. Detsamma är dock inte fallet när det gäller partiklar i nanostorlek. Ett antal faktorer av betydelse för filterprovtagning av nanopartiklar diskuteras nedan. Dessa faktorer kan påverka hur stor andel av partiklarna som fångas upp av och fastnar på filtret. Om inte alla partiklar avskiljs på filtret, kommer halten att underskattas. Det är därför viktigt att ha kontroll på de faktorer som kan leda till att halter uppmätta efter filterprovtagning kan underskatta de reella halterna.

8.5.2 Provtagningsfiltrens porstorlek

De flesta filter har porer som är betydligt större än nanopartiklar. Exempelvis har ett av de vanligaste filtren en porstorlek på 0,8 μm , dvs. 800 nm. Man kan lätt förledas att tro att det betyder att nanopartiklar inte kan provtas med dessa filter, eftersom risken är stor att de passerar tvärs igenom filtren. Så är dock inte fallet. Partiklar avskiljs i filter genom mekanismer som impaktion och diffusion. För större partiklar har impaktion störst betydelse, medan diffusion (Brownisk rörelse) har störst betydelse för nanopartiklar (NIOSH, 2016).

När porstorleken minskar, ökar avskiljningen av partiklar, men även filter med stor porstorlek har relativt hög avskiljningsgrad för partiklar med en mindre storlek än deras porer. För provtagning av nanopartiklar, kan dock uppsamlingseffektiviteten minska något. En studie visade att uppsamlingsaffektiviteten var under 55 % för nanopartiklar (dvs. diameter under 100 nm) och så låg som 45 % för partiklar med en diameter på 70 nm. När filtren studerades, konstaterades att en stor del av partiklarna fanns inuti filtrets porer, och inte på ytan (Cyrus et al., 2010).

Ett filter med liten porstorlek har vanligtvis ett högre tryckfall över filtret än ett filter av samma typ med större porstorlek. Det högre tryckfallet gör att luftflödet genom filtret minskar (Breuer, 2012). Detta gör det svårare att samla upp tillräckliga mängder på filtret vilket försvårar analysen (Lodge Jr, 1988).

Slutsats: Även filter med en porstorlek som är betydligt större än nanopartiklarnas diameter kan användas för att provta nanopartiklar. En minskning av porstorleken kan leda till att tryckfallet över filtret ökar och luftflödet genom filtret minskar vilket kan resultera i att mängden prov på filtret blir för liten för att kunna analyseras. Vid analys av filtren behöver man beakta att en stor del av nanopartiklarna kan finnas inuti porerna och inte på filtrets yta.

8.5.3 Elektrostatisk laddning

Elektrostatiska laddningar kan finnas både på filterhållaren och på de partiklar som ska provtas. De elektrostatiska krafterna kan stöta bort partiklar från filtret eller attrahera partiklar. I det första fallet blir resultatet en underskattning av halten partiklar och i det andra fallet kan resultatet istället bli en överskattning.

För att minimera risken för störningar på grund av elektrostatiska laddningar, kan man välja filterhållare som är ledande och leder bort elektrostatiska laddningar. Vid de mätningar som gjorts i detta projekt har antistatiska filterhållare använts.

8.5.4 Analys av filter

Analys av filter görs vanligen med svepelektronmikroskop (SEM). För en mer detaljerad beskrivning, se avsnitt 10.1, där de analyser som gjorts i detta projekt beskrivs.

9 Mätstrategier för nanopartiklar

Inom detta projekt var målet att utveckla och testa mätstrategier för att kunna bedöma riskerna med nanopartiklar och ta fram underlag för åtgärder. Mätstrategin är avsedd för mätningar på arbetsplatser och för bl.a. yrkershygieniker och arbetsmiljöingenjörer.

Nedan beskrivs en stegvis mätstrategi som bygger på bästa praxis för mätning av nanopartiklar. En stegvis mätstrategi bedöms vara lämpligast och kostnadseffektiv för bedömning av förekomst av nanopartiklar i arbetsmiljön.

Den stegvisa mätstrategin bygger på följande steg:

1. **Bestäm syftet med mätningen.**
2. **Ta fram underlag för mätningen.**
3. **Inledande och översiktliga mätningar.**
4. **Mätningar för att bedöma anställdas exponering.**
5. **Mätningar som underlag för diskussion om åtgärder.**
6. **Redovisning av och diskussion om mätningar.**

De mätningar som rekommenderas, bygger på användning av tre kompletterande mätmetoder:

- Filterprovtagning för efterföljande analys på laboratorium.
- Mätning med ett direktvisande instrumentet P-trak (ett CPC-instrument, se tabell 4). Detta bärbara instrument kan användas för att snabbt och enkelt undersöka hur partikelhalterna (storleksområde 20-1000 nm) varierar i en lokal. P-trak används för indikerande mätningar och för att snabbt skaffa sig en översikt. Därefter kan man komplettera med mätningar med andra mätmetoder.
- Mätning med instrumentet Nanoscan (ett SMPS-instrument, se tabell 4). Med detta bärbara instrument kan man mäta antalshalten av partiklar i olika storleksfraktioner, inklusive olika fraktioner av nanopartiklar. Nanoscan är ett mer avancerat mätinstrument än P-trak och används när kraven på mätningarna ökar. Observera att Nanoscan kan reagera på hög luftfuktighet. Kontrollera därför luftfuktigheten och temperatur. En avfuktare (Diffusion Dryer 3062 NC) behövs om luftfuktigheten är över 40 % .

Beroende på syftet med mätningen kan en eller flera av dessa mätmetoder användas.

Den mätstrategi som beskrivs ovan har likheter med NEAT, men är avsedd för yrkeshygieniker och arbetsmiljöingenjörer varför den är något enklare att använda än NEAT. NEAT har utvecklats av en forskargrupp på National Institute for Occupational Safety and Health, USA (NIOSH) och är en mätstrategi för att mäta nanopartiklar. NEAT står för Nanoparticle Emission Assessment Technique (Methner et al., 2012). Denna teknik gör det möjligt att semi-kvantitativt utvärdera förekomst av luftburna nanopartiklar. NEAT bygger på mätning med direktvisande instrument i kombination med filterprovtagning för kemisk och mikroskopisk analys för att identifiera nanomaterial.

NEAT används av forskare, men används inte i någon större omfattning av yrkeshygieniker och arbetsmiljöingenjörer. Bland annat beror det på att metoden är komplex och resurskrävande och även kräver tillgång till dyra mätinstrument.

9.1 Bestäm syftet med mätningen

Diskutera vad syftet med mätningen är. Alla bör vara överens om varför mätningen görs och mätningens syfte styr vad och hur man mäter, vilken eller vilka mätpunkter man väljer osv. Ofta kan man utforma mätstrategier så att flera olika syften kan uppnås. Exempel på syften är:

- Mätning för kontroll av om anställda utsätts för otillåtet höga halter (halter över gränsvärdet). Denna typ av mätning är relevant om det finns något gränsvärde, riktvärde eller DNEL som man kan jämföra med. För att kunna jämföra med gränsvärden, bör mätningen göras personburet. Även om gränsvärde saknas kan man göra personburna mätningar, men i så fall är det viktigt att redan före mätningen vara klar över hur mätresultatet ska användas och tolkas.
- Ta fram underlag för att bedöma om åtgärder behöver vidtas och vilka föroreningskällor och spridningsvägar som i så fall bör åtgärdas.

Beroende på syftet med mätningen, väljs de mätstrategier som passar mätningarnas syfte.

9.2 Underlag för mätningen

Inför mätningen behöver följande undersökas:

- Vilket eller vilka nanomaterial hanteras? Kemisk sammansättning?
- Finns gränsvärden, riktvärden eller DNEL för de nanomaterial som hanteras? Om gränsvärde saknas, hur ska uppmätta halter tolkas (dvs. vad ska man jämföra uppmätta halter med)?
- Om gränsvärden etc. saknas, finns det behov av att ta fram information om eventuella hälsoeffekter med nanomaterialet?
- Kan det finnas andra luftföroreningar som kan störa mätningarna (se avsnitt 8.2 ovan)? Om det finns andra luftföroreningar som kan störa mätningen, hur ska detta hanteras under mätningarna? (Går det att hantera detta?)
- Var hanteras nanomaterial och var kan de spridas till arbetsmiljön? Hur stora mängder av nanomaterial hanteras?
- Har några åtgärder vidtagits för att minska spridningen av nanopartiklar till arbetsmiljön, exempelvis hantering i slurry, ventilation eller inkapsling?
- Vilka kan exponeras?
- Är det sannolikt eller möjligt att nanomaterialet kan spridas som luftföroreningar från processen? **Kommentar:** Om exempelvis nanomaterial enbart hanteras i slurry, är sannolikheten för att slurryn sprider luftföroreningar liten. Om nanomaterial hanteras i helt slutna system som är satta under undertryck och där det inte finns risk för läckage, är sannolikheten att man kan mäta upp nanopartiklar utanför inkapslingen liten.

9.3 Inledande och översiktliga mätningar

Målet med de inledande översiktliga mätningarna är att undersöka t.ex. hur halterna varierar i lokalen och vid olika steg i en process för att ge ett underlag för att bedöma behovet av mätningar och val av mätpunkter. De inledande mätningarna innefattar även mätning av bakgrundshalten i lokalen. Mätning av bakgrundshalten kan också göras löpande eller återkommande under mättdagen.

P-trak bärs runt i lokalen (inställning: "survey-mode") och mätningar görs på de ställen som skulle kunna sprida nanopartiklar. P-trak kan också placeras på en utvald plats för att följa hur halten varierar över tid.

När de inledande mätningarna görs, notera löpande vilka halter som uppmäts i olika delar av lokalen. Observera att halterna normalt sett varierar kraftigt över tid. Mätningar som görs under korta stunder ger en indikation om var halterna är höga respektive låga, men de kan inte användas för jämförelse med gränsvärden.

- Kontrollera bakgrundshalten i lokalen, dvs. mät antalshalten på ett eller flera ställen i lokalen där halten antas vara låg och inte påverkas direkt av någon föroreningskälla. Den bakgrundshalt som mäts upp är en bra referens att jämföra halter med som uppmäts nära föroreningskällor. Bakgrundshalten kan också användas för att kontrollera om halten är förhöjd intill processen, exempelvis på grund av läckage.
- Kartlägga om och i så fall hur halterna varierar i lokalen för att på det sättet identifiera eventuella källor som sprider nanopartiklar.
- Använd P-trak för att skilja den källa som alstrar högsta halter från sekundära källor som också sprider nanopartiklar men som har mindre betydelse för anställdas exponering.
- Kontrollera halten där anställda vistas (vilka halter de exponeras för).
- Förekommer förhöjda antalshalter av nanopartiklar som kan misstänkas bero på störningar från andra källor som sprider nanopartiklar?
- Vid behov kan man mäta också med Nanoscan för att få mer detaljerad information om partiklarnas storleksfördelning än vad som är möjligt med P-trak för att få en mer detaljerad bild av vilka partiklar som förekommer och tänkbara källor.

Summera slutsatserna av de inledande mätningarna.

- Finns något som bör hållas under kontroll under den mätning som ska göras, exempelvis dörrar som ska hållas stängda eller storkällor som ska hållas under kontroll så att de inte stör mätningen?
- Vilka mätpunkter är mest relevanta? Det är viktigt att kartlägga de exponeringar som förväntas vara högst, eftersom de utgör störst risk.
- Finns det några mätpunkter där det är befogat med mer detaljerade mätningar eller finns det några anställda för vilka mer noggranna mätningar av exponering är motiverat?

Om de inledande mätningarna visar att det inte finns några mätbara halter av nanopartiklar som överskrider bakgrundshalten innebär det att befintliga åtgärder sannolikt fungerar väl och att exponeringen är låg. I dessa fall kan man välja att exempelvis:

- Inte göra några fler mätningar.

- Göra några uppföljande mätningar för att säkerställa att halterna är låga också av nanopartiklar som inte kan detekteras med det instrument som inledningsvis användes (t.ex. en P-trak som mäter ner till en diameter på 20 nm).
- Mäta vid moment där förhöjda halter kan förekomma, exempelvis vid underhållsarbete eller annan "worst- case"-situation där halterna förväntas vara höga.

Bakgrundsmätningar görs för att få kunskap om förekomst av partikelhalter som inte härrör direkt från de nanomaterial som hanteras. Bakgrundsmätningar kan göras kvantitativt och kvalitativt. Kvantitativa mätningar görs med direktvisande instrument för att bedöma antalshalt, masshalt och/eller ythalt. Om det finns behov av att i detalj kontrollera den kemiska sammansättningen kan filterprovtagning och analys på laboratorium göras för att karaktärisera partiklarna med avseende på kemisk sammansättning och partiklarnas form. Kvalitativ analys kan göras när det finns särskilda skäl, exempelvis om det är viktigt att ha kontroll på om bakgrundshalten består av de nanomaterial som hanteras eller av andra luftföroreningar.

9.3.1 Kvantitativa bakgrundsmätningar (Direktvisande instrument)

Bakgrundsmätningar med direktvisande instrument utförs lämpligen under cirka 10 minuter till 1 timme, men tiden beror på partikelhalten. Ju mer halten varierar, desto längre bör provtagningstiden vara.

Normala bakgrundshalter i ren industriell miljö är i storleksordningen 20 000 #/cm³ (dvs. 20 000 partiklar per ml luft). En variation mellan 20 000 till 100 000 är normalt.

Mätpunkten för bakgrundsmätningarna väljs om möjligt i närheten av det område där nanomaterial hanteras och förekommer, men tillräckligt långt från området för att påverkan på bakgrundshalten ska vara liten ("far-field background measurements", t.ex. i samma byggnad, men inte i samma utrymme). Det kan vara lämpligt att göra bakgrundsmätning i början av mätperioden och i slutet, för att kontrollera om bakgrundshalten har ökat under mät dagen/mätperioden. Om man bedömer att det behövs, kan man kontrollera bakgrundshalten också då och då under mät dagen. Kontrollera med P-trak (eller annat instrument som mäter nanopartiklar, t.ex. Nanoscan) om sådan uppföljande mätning behövs.

9.3.2 Kvalitativa bakgrundsmätningar (filterprovtagning)

Om man vill kontrollera om bakgrundshalten beror på förekomst av nanomaterial eller av andra typer av partiklar, kan man göra en mätning med filterprovtagning och efterföljande analys på laboratorium. Analysen kan göras antingen för att kontrollera kemisk sammansättning eller för att analysera partiklarna med SEM- eller EDS-analys, dvs. analys med mikroskop, där man kan studera partiklarnas storlek, form och (med EDS-analysen) och kemiska sammansättning, dvs. förekommande grundämnen.

Mättid, filter etc. anpassas efter vilket eller vilka ämnen som ska analyseras och analysmetod.

9.4 Mätningar för att bedöma anställdas exponering

Mätningar för att bedöma anställdas exponering görs genom personburen exponeringsmätning alternativt genom att hålla ett direktvisande instrument nära den anställdes andningszon. Om nanomaterial har riktvärden eller gränsvärden, gäller dessa i de allra flesta fall sannolikt som medelvärden över en hel arbetsdag. Enligt föreskrifterna om hygieniska gränsvärden (AFS, 2015:7) ska i sådana fall mätningar göras under minst 6 timmar för att den uppmätta halten ska kunna jämföras med gränsvärdet.

Kunskap om bakgrundshalten enligt de inledande mätningarna (se avsnitt 9.4.1) behövs som jämförelse för att kunna dra slutsatser om hur stor betydelse bakgrundshalten har för exponeringen.

Utgående från de inledande mätningarna väljs de anställda ut som sannolikt löper störst risk att exponeras.

Antalet personburna mätningar har stor betydelse för hur tillförlitliga mätningarna är. Normalt sett varierar exponeringen mellan olika individer och arbetsdagar, beroende bland annat på variation i produktionsprocesserna och hur arbetet utförs. Därför är det viktigt att göra flera mätningar för att få en bild av hur stor denna variation är. Samtidigt kostar analyserna av proverna, vilket gör att man kan vilja begränsa antalet prover. Vår tumregel för arbetsplatsmätningar är att ta minst tre exponeringsprover. Ju närmare gränsvärdet halterna ligger, desto fler prover behövs för att kunna göra en tillförlitlig tolkning av mätresultaten. Enligt Svensk standard "Arbetsplatsluft - Vägledning för bedömning av exponering genom inandning av kemiska ämnen för jämförelse med gränsvärden och mätstrategi" (SS-EN 689) bör man sätta upp en periodisk mätplan om en mätning visar på en exponeringsnivå under gränsvärdet, men över halva gränsvärdet. Då mätningar kan vara dyra anser vi att man bör överväga att istället vidta åtgärder direkt om man ligger över halva gränsvärdet. För ett mer detaljerat resonemang hänvisas till standarden.

9.4.1 Filterprovtagning

Hur filterprovtagningen görs, beror på hur filtren ska analyseras. Utmaningen, oavsett analysmetod, är att mäta under så lång tid att man får analyserbara mängder på filtret. Eftersom masshalten (och därigenom mängden) ofta är låg för nanomaterial (se räkneexempel i avsnitt 7), kan det krävas provtagning av stora luftvolymmer för att samla tillräckligt stora mängder av nanomaterial.

Om kemisk analys ska göras, behöver analysmetodens detektionsgräns kontrolleras. Mättid och luftflöde (dvs. den luftvolym som dras genom filtret) behöver anpassas så att analysen kan visa halter som ligger från cirka 10 % av det värde (gränsvärde, riktvärde eller DNEL) som man vill jämföra med, upp till flera gånger värdet. Detta behöver kontrolleras före mätningen och luftflöde och mättid anpassas så att mätningen kan förväntas ge svar på om halterna ligger nära det valda referensvärdet.

Ett räkneexempel

Antag att labbet anger att detektionsgränsen för det ämne som ska analyseras är 100 µg per prov.

Antag att det riktvärde halterna ska jämföras med är 200 µg/m³.

6 timmars provtagning (480 min) med ett flöde på 2 l/min motsvarar 960 liter vilket är cirka 1 m³.

Antag att halten ligger på samma nivå som gränsvärdet. I så fall kommer det att finnas 1 m³ × 200 µg/m³ = 200 µg av ämnet på filtret. Den mängden är större än detektionsgränsen, så halter som ligger på gränsvärdet kan mätas med dessa förutsättningar (6 timmar, 2 liter/minut). Om halten skulle vara 10 % av gränsvärdet (motsvarande 20 µg på filtret) skulle man dock få som resultat att halten ligger under detektionsgränsen. Först vid drygt halva gränsvärdet skulle det vara möjligt att få ett analyserbart resultat.

För att kunna mäta ner till 10 % av gränsvärdet måste antingen den provtagna luftvolymen ökas eller så måste en känsligare analysmetod användas.

Om filtren ska analyseras med mikroskop (SEM, EDS), där partiklarna studeras och antalet partiklar räknas behöver antalet partiklar på filtret bli tillräckligt stort för att de lätt ska kunna hittas men inte för många, så att det blir svårt att urskilja enskilda partiklar eller räkna dem.

För att inte riskera att mätningen inte ger något användbart resultat på grund av för lite eller för mycket på filtren, rekommenderas en mätstrategi där de anställda som mätningen ska utföras på utrustas med två personburna pumpar som ställs in på 1 L/min men där provtagningen görs under olika lång tid. Uppskattning av tiden kan göras utgående från de inledande mätningarna med direktvisande instrument och laboratoriets information om vilka mängder av prov som är önskvärt på filtret för att den mikroskopiska analysen ska fungera. Exempelvis kan det vara lämpligt med en provtagningstid på 1 timme respektive 4 timmar (om antalshalterna är höga, kortas provtagningstiden exempelvis till 20 minuter och 1 timme).

9.4.2 Mätning med direktvisande instrument

Kvantitativa partikelmätningar i andningszonen kan utföras med olika bärbara instrument, exempelvis:

- SMPS-instrument (Nanoscan)
- GRIMM
- P-Trak

Vanligtvis görs denna typ av mätningar endast under begränsade perioder, dvs. inte under en hel arbetsdag, exempelvis för att kontrollera hur exponeringen varierar under olika arbetsmoment eller vid vistelse på olika ställen.

Observera att direktvisande instrument mäter medelvärdet under en viss tidsperiod (exempelvis en minut). Denna tidperiod varierar mellan olika instrument och för många instrument är det möjligt att ställa in tidsperioden. För exempelvis mätningar med Nanoscan måste mätning göras

under minst 5 cykler (vilket motsvarar 5 minuters provtagningstid), för att mätningen ska vara representativ.

9.4.3 Dokumentation av mätningarna

Det är viktigt att dokumentera förhållandena under mätningen för att det ska vara möjligt att i efterhand tolka mätresultaten.

För direktvisande instrument är det viktigt att ställa instrumentets klocka, så att det går enkelt att avläsa vid vilken tid respektive vilken halt har mätts upp och även att jämföra med halter uppmätt med annat mätinstrument/metod.

För respektive mätning behövs dokumentation om:

- Mätplats (mätpunkt) och information om vem som burit mätutrustningen (för personburna mätningar).
- Tid för start och stopp av mätningen.
- Flöde vid start och stopp av filterprovtagning

Dessutom behövs information om

- Tidpunkter och platser för sådana aktiviteter som kan antas ha betydelse för halten nanopartiklar.
- Temperatur och luftfuktighet dokumenteras normalt sett vid alla mätningar av luftföroreningar i arbetsmiljön.

En loggbok för aktiviteter under mätningen i kombination med en ritning över arbetsplatsen är ett bra sätt att dokumentera förhållanden under mätningen.

9.4.4 Jämförelse med rikt- och gränsvärden

Halter som uppmätts med filterprovtagning med efterföljande laboratorieanalys kan jämföras med rikt- och gränsvärden. För närvarande gäller de allra flesta gränsvärden och riktvärden för masshalt. Vid jämförelse mot gränsvärden för specifika ämnen kan endast resultat baserat på kemiska analyser av massan av ämnet användas för att tillförlitligt beräkna masshalten. Om masshalten beräknas utgående från antalet partiklar ökar osäkerheten och endast en grov jämförelse med gränsvärdet kan göras. Mätningar gjorda personburet under en hel arbetsdag kan jämföras med nivågränsvärden. Det är dock viktigt att vara försiktig i tolkningen av mätdata, för att inte övertolka betydelsen av enstaka mätningar. För att med god säkerhet dra slutsatsen att gränsvärdet inte överskrids, krävs att flera mätningar visar att halten ligger väl under gällande gränsvärde. Om exempelvis halten vid tre mätningar ligger under 10 % av gränsvärdet är risken sannolikt liten att gränsvärdet kommer att överskridas vid samma arbetsmoment och arbetsplats.

9.5 Mätningar som underlag för diskussion om åtgärder

Ett viktigt användningsområde för mätningar är som underlag för beslut om åtgärder. Beslut om åtgärder kan behövas om halterna överskrider rikt- eller gränsvärden för nanomaterial. Beslut om åtgärder kan också behövas om mätningar visar att onödigt mycket nanomaterial sprids till arbetsmiljön, exempelvis från ett läckage eller för att befintlig ventilation inte fungerar som avsett.

Som diskuterats i avsnitt 5, anses åtgärdsstrategier för att minska exponeringen för partikel- och gasformiga luftföroreningar vara effektiva för att minska exponeringen för nanopartiklar. För att kontrollera vilka källor som sprider nanomaterial och hur befintliga åtgärder fungerar kan följande mätningar utföras. Mätningarna görs främst med direktvisande instrument, för att snabbt och enkelt kunna följa hur halterna sprids i lokalen och varierar över tid. Mätinstrumenten behöver kunna skilja på partiklar av olika storlek och kunna mäta nanopartiklar. Nanoscan är ett exempel på ett sådant instrument.

För att underlätta tolkningen av mätningarna, bör mätpunkt, mättid och uppmätt halt (intervall och eventuellt även uppskattat eller beräknat medelvärde) löpande dokumenteras under mätningarna.

- Finns det några arbetsmoment eller platser som misstänks sprida luftburna nanopartiklar? Mät intill dessa under minst några minuter och kontrollera om halterna är förhöjda. Om arbetsprocessen är cyklisk kan mätning göras under hela arbetscykeln.
- Utvärdera inkapslingar. Förekommer läckage? Vad kan eventuella läckage bero på (exempelvis otillräckligt undertryck eller öppningar i inkapslingen eller rörelser inuti inkapslingen som sprider/trycker ut partiklar)? Observera att läckage inte behöver förekomma hela tiden utan kan bero på tillfälliga rörelser eller övertryck innanför inkapslingen.
- Utvärdera processventilation. Fångar de in luftföroreningar effektivt? Om infångningen är effektiv ska halten en bit ifrån punktutsuget vara i samma storleksordning som bakgrundshalten. Man kan även testa med rök. Om man släpper ut rök på samma ställe som nanopartiklarna alstras, ska man kunna se hur röken rör sig mot och fångas in av utsuget. Om röken inte fångas in eller passerar vid sidan ut utsuget, fångas inte heller nanopartiklarna in så effektivt. En annan möjlighet är att mäta flödet i punktutsug och jämföra med riktvärden.
- Om halterna är förhöjda på något ställe, undersök hur den förorenade luften sprids. Exempelvis är det intressant att undersöka om nanopartiklar sprids till angränsande arbetsplatser. Exempelvis kan luftströmmar som transporterar med sig nanopartiklar skapas av drag från portar eller dörrar och från ventilation. Exempelvis kan tilluft som kastas ut med hög hastighet skapa luftströmmar som bär med sig och blandar om gammal och förorenad luft.
- Förekommer andra källor som sprider luftburna nanopartiklar? Mät intill sådana källor som anges i avsnitt 8.2.

En svårighet vid dessa mätningar är om det finns en föroreningskälla som sprider nanopartiklar som är rörlig, exempelvis ett dieselfordon. Mätningar på stationära föroreningskällor är enklare och bäst är om de rörliga föroreningskällorna kan vara stationära under mätningen.

9.6 Redovisning av resultat från mätning av nanopartiklar

De riktlinjer om vilken information som ska ingå i mätrapporter som Arbetsmiljöverket anger i föreskrifterna om hygieniska gränsvärden (AFS, 2015:7) ska naturligtvis följas också för rapporter om mätning av nanopartiklar.

Detaljerad beskrivning av hur mätningarna gjorts och vilka provtagnings- och analysmetoder som använts är viktigt för att mätningarna ska kunna tolkas korrekt. Exempelvis är jämförelse med gränsvärden möjligt enbart om mätningarna gjorts personburet och med en metod som rekommenderas.

Analys av filterprover med svepelektronmikroskop redovisas med beräknade partikelhalter (antalskoncentration). Dessutom visas svepelektronmikroskopbilder på filtret, så att man kan se partiklarnas storlek och form. Om mätningar gjorts med EDS-analys redovisas sammansättningen av grundämnen i partiklarna på filtret. Observera att grundämnen i själva filtret stör analysen och dessa grundämnen (kol, syre, väte) bör därför inte ingå i analysen.

Den stora utmaningen är hur halter uppmätta med direktvisande instrument och speciellt med direktvisande instrument som mäter olika fraktioner av partiklar ska redovisas. De direktvisande instrumenten registrerar värden för varje storleksfraktion exempelvis en gång per minut. Även relativt kortvariga mätningar resulterar i stora mängder mätdata och det är ofta svårt att presentera mätdata på ett överskådligt och lättbegripligt sätt. I nästa avsnitt illustreras hur detta kan göras, utgående från de mätningar som gjorts inom detta projekt.

10 Resultat från mätningar vid arbete med nanomaterial

10.1 Mätobjekt och mätmetoder

Inom detta projekt har mätningar gjorts i miljöer där det förekommer både tillverkade och naturligt bildade nanomaterial. Mätningar har gjorts vid följande processer:

- Svetsning. Den svetsrök som bildas innehåller en stor andel partiklar i nanostorlek. Vid svetsning förångas metall och när metallången kyls ner, kondenserar den till nanopartiklar och även mikropartiklar. Mätning har gjorts vid en industriell arbetsplats för MIG- och en för TIG-svetsning.
- Tillverkning och hantering av kolloidal kisel, dvs. tillverkade nanopartiklar av kisel.
- Körning med dieseldrivna fordon i slutna utrymmen. Dieseldavgaser innehåller naturligt bildade nanopartiklar.

Urvalet av arbetsplatser som mätningar har gjorts vid beskrivs i Bilaga 1. De mätmetoder och mätstrategier som använts är i linje med de metoder som beskrivs ovan i avsnitt 8 och 9. Vissa avvikelser har förekommit och kommenteras kort under respektive mätning.

Syftet med mätningarna har varit att testa och utvärdera den mätstrategi som beskrivs ovan med fokus på att identifiera exponering för källor till och spridning av nanopartiklar samt utvärdera åtgärder.

De direktvisande instrument som använts beskrivs i tabell 5. Instrumenten mäter partikelhalt (antalskoncentration). Samtliga instrument beräknar dessutom masshalten utgående från antaganden om partiklarnas densitet. Instrumentet Nanoscan beräknar dessutom ythalt utgående från antagandet att partiklarna är sfäriska.

Tabell 5. Översikt över direktvisande instrument som använts vid mätningarna. Vid dieselmätningarna användes inte EEPS-instrumentet.

Instrument	Resultat	Partikelstorlek (nm)*	Mättid (mätcykel)
TSI Nanoscan	Partikelstorleksfördelning och partikelhalt	10 – 420 (13 storleksintervall)	60 sek (45 sek upscan 15 sek downscan)
TSI EEPS	Partikelstorleksfördelning och partikelhalt	5,6 – 560 (32 storleksintervall)	0,1 till 60 sek
Grimm 1.108	Partikelstorleksfördelning och partikelhalt	400 – 15 000 (16 storleksintervall)	6 sek
TSI P-trak	Partikelhalt	20 – 1 000 (1 storleksintervall)	1 sek

*Partiklarnas aerodynamiska diameter

Dessutom togs prov på 25 mm polykarbonatfilter med porstorleken 0,1 µm med luftflödet 1 liter per minut. Dessa filter analyserades med elektronmikroskop (SEM) och med EDS-analys.

10.1.1 Analys av filter

Analys gjordes med svepelektronmikroskop (SEM). Inför provtagningen, som gjordes med Nuclepore Track-Etch filter med diametern 25 mm och en porstorlek på 0,2 µm, förbehandlades filtren. För analyserna svarade Richard Olsson, docent vid institutionen för Fiber- och polymerteknologi på KTH. Valet av analysmetoder liksom behandlingen av provtagningsfiltren har diskuterats och utvecklats i samråd med Richard.

Före provtagning rengjordes filtren genom att doppa dem i etanol i en bägare (puriss, 50 mL) som placerades i ett ultraljudsbad (300 W) där bägaren placerades i en zon med högst energiintensitet. Bägaren stod i ultraljudsbadet under 2-3 minuter. Denna rengöring infördes eftersom de inledande analyserna visade att filterytan även före provtagning var bemängda med nanopartiklar. Dessa nanopartiklar avlägsnades genom reningsprocessen.

Efter rengöring lyftes filtren med en pincett över i filterhållaren (på den stödplatta av cellulosa som filtret vilar på). Därefter placerades filtret i en Cressington "sputter" som finfördelade palladium till ett 3-4 nm tjockt skick på filtret. Palladium är ledande, vilket säkerställde att filtret kunde analyseras med svepelektronmikroskopet (SEM) (Hitachi SE-4800). Samma "sputtringsmetod" användes vid analys av partiklar efter provtagning, för att säkerställa att partiklarna inte finfördelades eller flyttade på sig på grund av elektrostatiske krafter under analysen. Dessa filter användes sedan för provtagning av nanopartiklar

Resultatet av SEM-analysen redovisas som bilder, så kallade mikrografer, av utvalda delar av filterytan. Inga försök har gjorts att kvantifiera partikelhalt baserat på dessa mikrografer, eftersom

varje filteryta som analyserades endast utgör en liten bråkdel av filterytan och variationen i antalet partiklar per yta är stor. En beräkning av antalet partiklar i olika storleksintervall är därför mycket tidsödande och resultatet kan bli otillförlitligt.

Några av filtren analyserades med EDX- (EDS-) analys som visar på den kemiska sammansättningen av partiklar. I denna analys valdes grundämnen som är rikligt förekommande i filtret bort (exempelvis kol och väte) för att kunna analysera vilka ämnen som förekom på olika filtertytor och i de partiklar som samlats upp på filtret.

Resultatet av EDX-analysen redovisas som mikrografer av utvalda filtertytor.

10.2 Resultat från mätningar

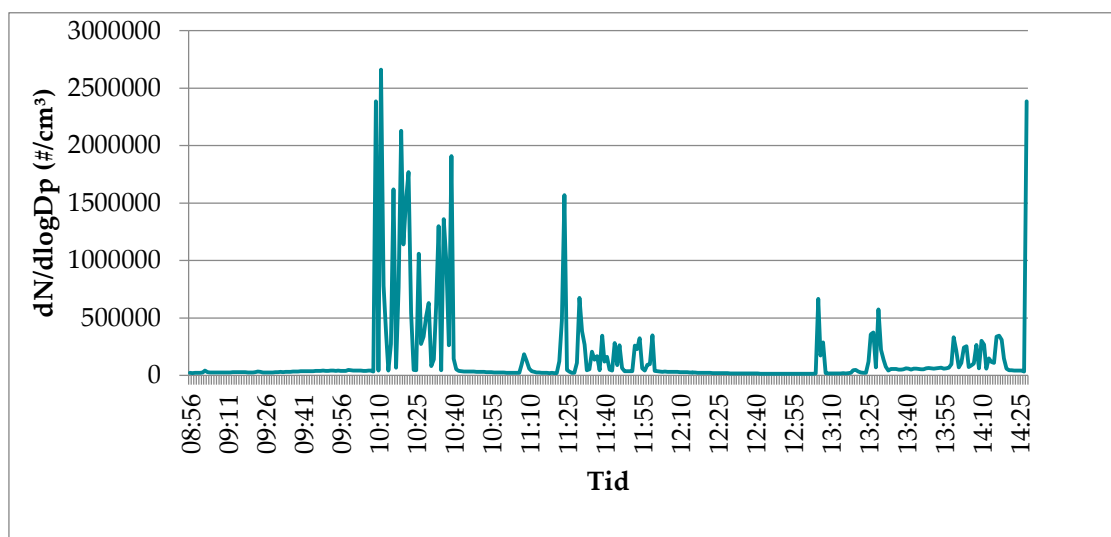
10.2.1 Svetsrök

Mätningar gjordes 27e och 28e augusti 2015. Den första dagen mättes nanopartiklar vid TIG-svetsning och den andra dagen vid MIG-svetsning. Inledningsvis, innan svetsning påbörjats, gjordes mätningar av bakgrundshalten av nanopartiklar under cirka 1 timme för att studera vilka halter som förekom som inte berodde på svetsning. Därefter gjordes mätningar av bakgrundshalten en bit från pågående svetsning. Mätningar gjordes personburet med filter under svetsning och stationär filterprovtagning gjordes så nära svetsarens andningszon som möjligt.

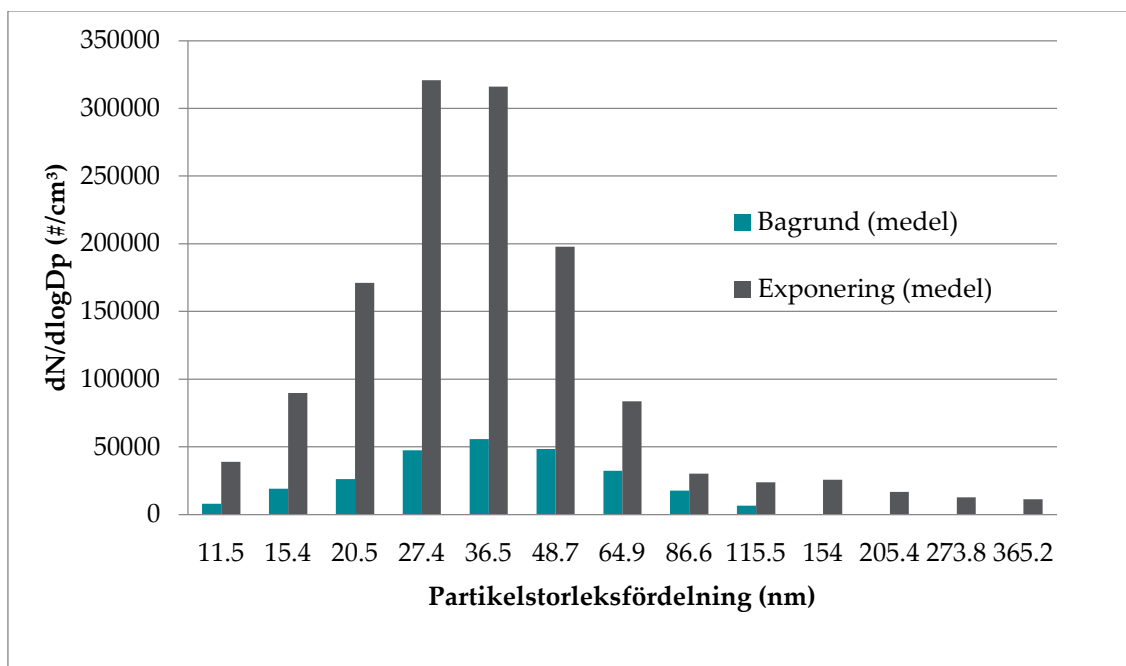
10.2.1.1 Resultat TIG-svetsning

Inledande mätningar gjordes med P-trak. Inga störkällor av nanopartiklar kunde identifieras utan nanopartikelhalterna i lokalen låg i nivå med bakgrundshalten uppmätt på avstånd från svetsarbetsplatsen där det inte fanns några synliga störkällor i närheten.

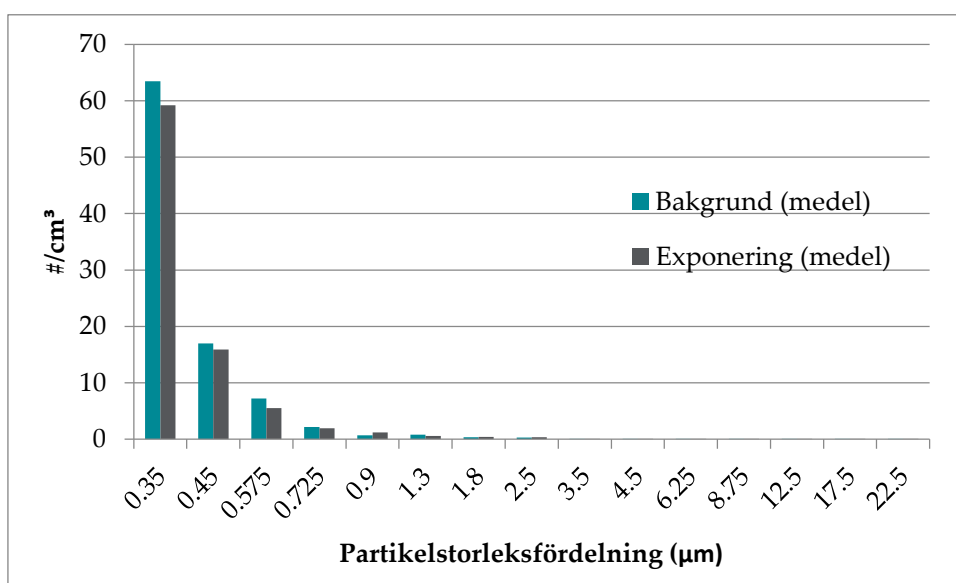
Resultatet av mätningarna redovisas i figurer och tabeller nedan.



Figur 2. Partikelhalt i andningszonen mätt under TIG-svetsning. Partikelhalten mättes med Nanoscan som mäter partiklar med en aerodynamisk diameter på 10 till 420 nanometer.



Figur 3. Jämförelse av storleksfördelningen hos partiklar i svetsrök från TIG-svetsning (medelvärde för exponering) med bakgrundshalter. Medelvärdet av partikelhalten i olika storleksfraktioner har beräknats baserat på mätningar av partikelhalt i olika storleksfraktioner mätt med Nanoscan.



Figur 4. Beräknad medelkoncentration av partiklar mätt med Grimm under TIG-svetsning.

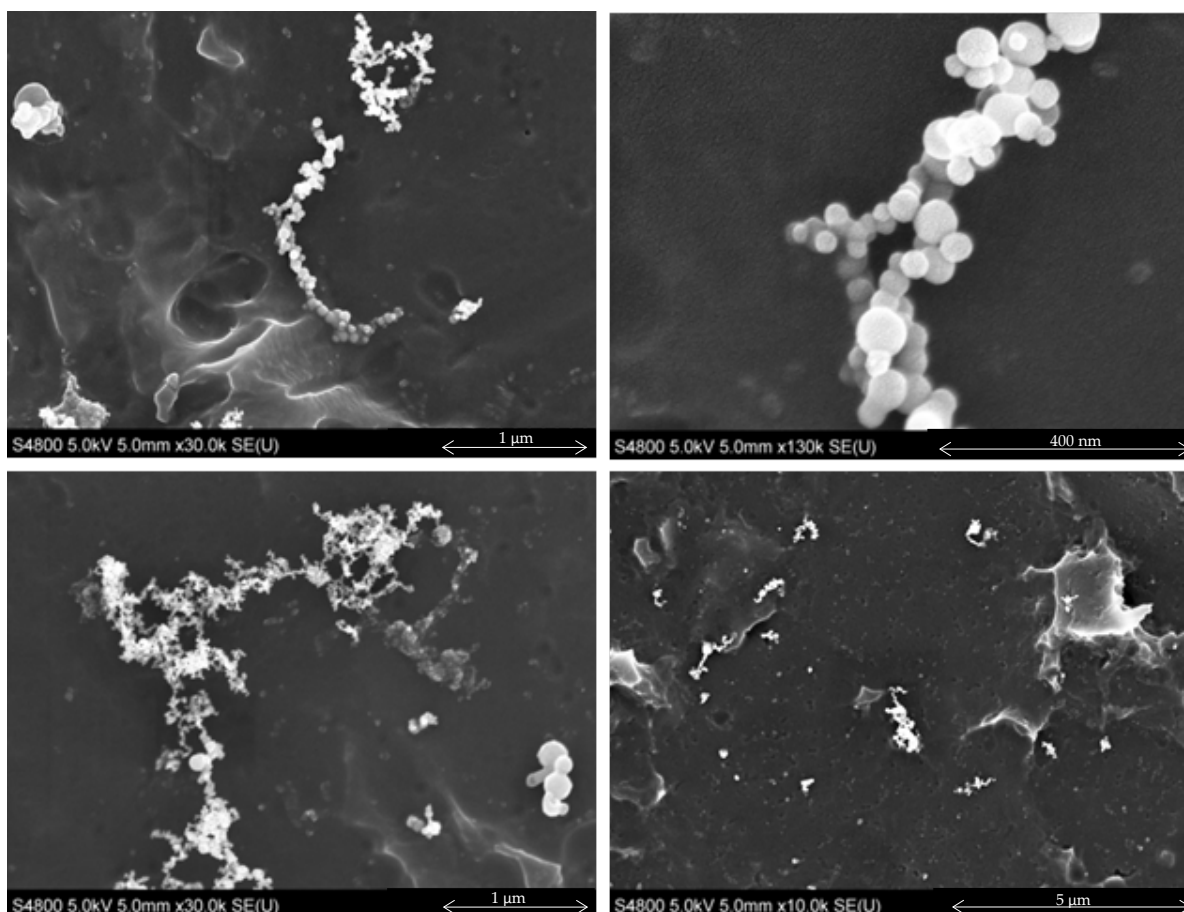
Tabell 6. Resultat från exponeringsmätningar. Det geometriska medelvärdet och standardavvikelse har beräknats för hela mätperioden. Medelvärdet för partikelstorleken har beräknats utgående från mätningarna med Nanoscan. I tabellen anges geometriska medelvärden (GM) med 95 % konfidensintervall (95 % KI)

Exponering		Medelvärde partikelstorlek (nm) = 40,8 ± 1,7					
Instrument	Mätområde nm	Partikelhalt #/cm³		Beräknad masshalt µg/m³		Beräknad ythalt nm²/cm³ (*10⁸)	
		GM	95 % KI	GM	95 % KI	GM	95 % KI
Nanoscan	10 - 420	59 000	51 000 - 69 000	12	9,4 - 14	6,1	5,2 - 7,3
EEPS	6 - 560	53 000	51 000 - 54 000	9,2	9,1 - 9,3	4,7	4,6 - 4,7

Grimm	230 - 20 000	79	76 - 82	54	51 - 57	0,47	x
P-trak	20 - 1 000	36 000	35 000 - 36 000	x	x	x	x

Tabell 7. Uppmätta bakgrundshalter med olika mätinstrument. Medelvärdet för partikelstorleken har beräknats utgående från mätningarna med Nanoscan. I tabellen anges geometriska medelvärden (GM) med 95 % konfidensintervall (95 % KI)

Bakgrundshalt				Medelvärde partikelstorlek, (nm) = 36,9 ± 1,7			
Instrument	Mätområde nm	Partikelhalt #/cm ³		Beräknad masshalt µg/m ³		Beräknad ythalt nm ² /cm ³ (*10 ⁸)	
		GM	95 % KI	GM	95 % KI	GM	95 % KI
Nano-scan	10 - 420	32 000	30 000 - 33 000	3,2	2,9 - 3,4	2,3	2,2 - 2,5
EEPS	6 - 560	25 900	27 700 - 26 100	4,8	4,7 - 4,8	2,3	2,2 - 2,3
Grimm	230 - 20 000	85	84 - 86	43	42 - 44	0,7	x
P-trak	20 - 1 000	17 900	17 600 - 18 100	x	x	x	x



Figur 5. Resultat från SEM (svepelektronmikroskop) på filterprov som tagits så nära TIG-svetsning som möjligt. I bildernas nedre högra hörn visas skalan.

Uppe till vänster: Överst syns agglomerat av metallnanopartiklar (oregelbundna partiklar). I mitten av denna bild syns agglomerat av kiseldioxid (sfäriska partiklar).

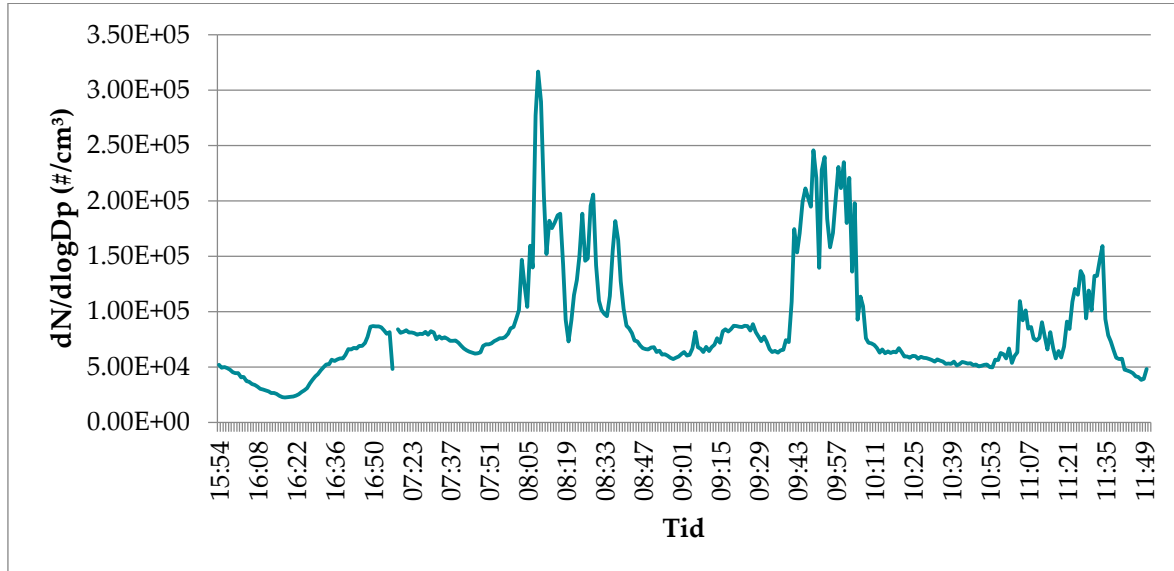
Uppe till höger: Agglomerat av kiseldioxid.

Nere till vänster: Stora agglomerat av främst metallnanopartiklar

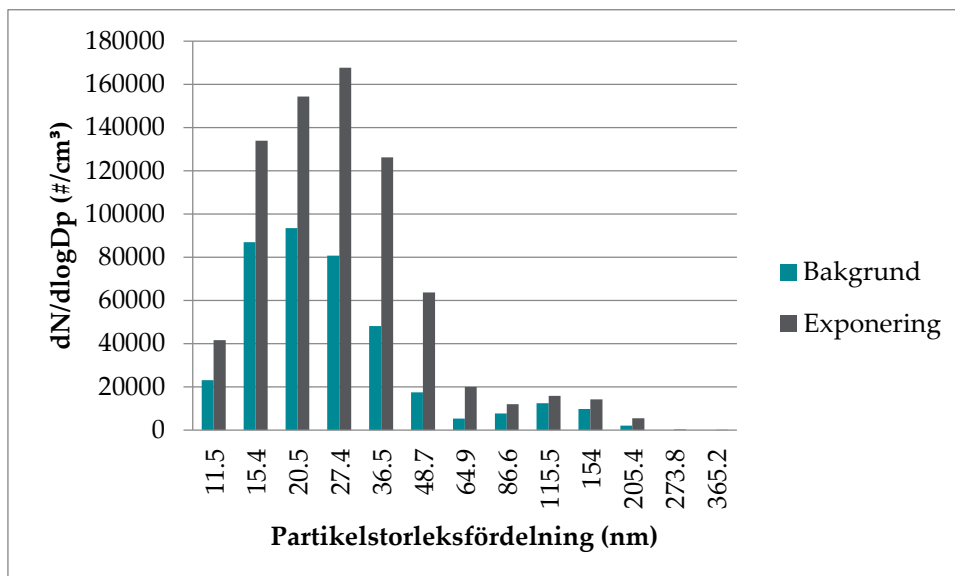
Nere till höger: Översikt över partiklar på filtret.

10.2.1.2 Resultat, MIG-svetsning

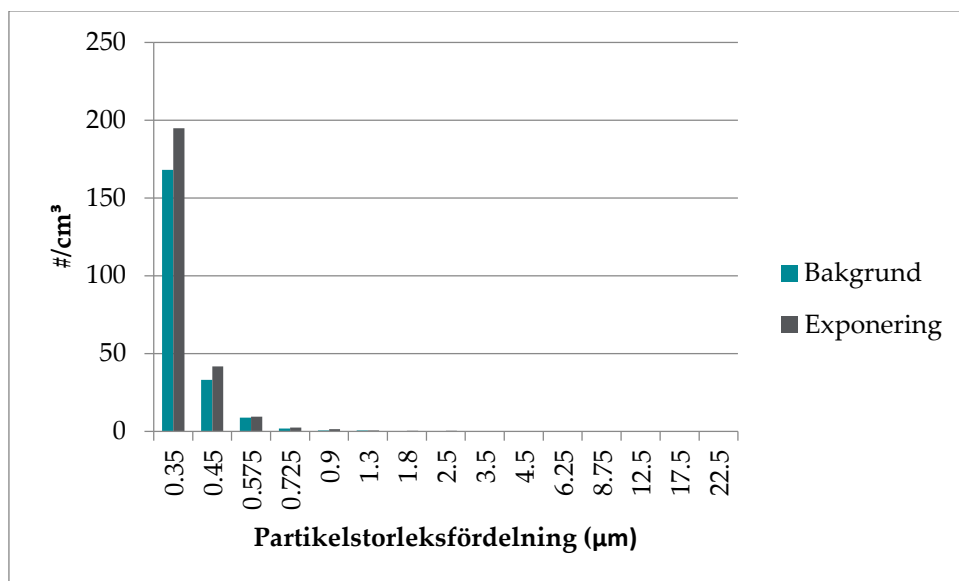
Resultatet av mätningarna redovisas i figurer och tabeller nedan.



Figur 6. Partikelhalt i andningszonen mätt under TIG-svetsning. Partikelhalten mättes med Nanoscan som mäter partiklar med en aerodynamisk diameter på 10 till 420 nanometer.



Figur 7. Jämförelse av storleksfördelningen hos partiklar i svetsrök från TIG-svetsning (medelvärde för exponering) med bakgrundshalter. Medelvärdet av partikelhalten i olika storleksfraktioner har beräknats baserat på mätningar av partikelhalt i olika storleksfraktioner mätt med Nanoscan.



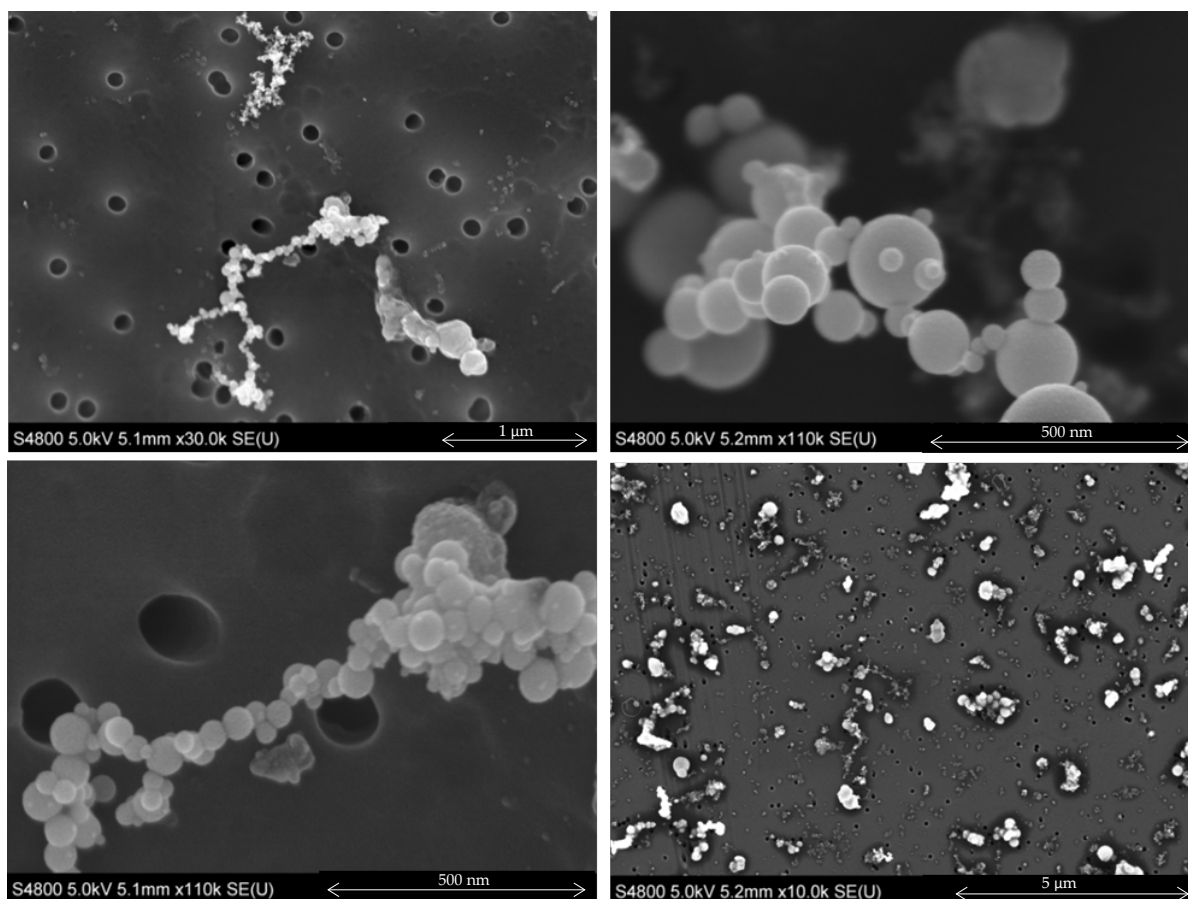
Figur 8. . Beräknad medelkoncentration av partiklar mätt med Grimm under MIG-svetsning.

Tabell 8. Resultat från exponeringsmätningar. Det geometriska medelvärdet och standardavvikelse har beräknats för hela mätperioden. Medelvärdet för partikelstorleken har beräknats utgående från mätningarna med Nanoscan. I tabellen anges geometriska medelvärden (GM) med 95 % konfidensintervall (95 % KI)

Exponering				Medelvärde, partikelstorlek (nm) = 26,9 ± 1,8			
Instrument	Mätområde nm	Partikelhalt #/cm³		Beräknad masshalt µg/m³		Beräknad ythalt nm²/cm³ (*10⁸)	
		GM	95 % KI	GM	95 % KI	GM	95 % KI
Nanoscan	10 - 420	85 000	80 000 – 89 000	11	5,2	5,2	4,9 – 5,6
EEPS	6 - 560	105 500	105 000 – 106 000	9,1	8,9	5,0	4,9 – 5,1
Grimm	230 - 20 000	211	206 – 216	92	89 – 95	1,2	x
P-trak	20 – 1 000	82 500	82 000 – 83 000	x	x	x	x

Tabell 9. Uppmätta bakgrundshalter med olika mätinstrument. Medelvärdet för partikelstorleken har beräknats utgående från mätningarna med Nanoscan. I tabellen anges geometriska medelvärden (GM) med 95 % konfidensintervall (95 % KI)

Bakgrundshalt				Medelvärde, partikelstorlek (nm) = 27,2 ± 1,8			
Instrument	Mätområde nm	Partikelhalt #/cm³		Beräknad masshalt µg/m³		Beräknad ythalt nm²/cm³ (*10⁸)	
		GM	95 % KI	GM	95 % KI	GM	95 % KI
Nanoscan	10 - 420	44 000	40 000 – 49 000	6,4	5,9 – 6,9	3,0	2,8 – 3,2
EEPS	6 - 560	54 000	53 000 – 55 000	4,4	4,3 – 4,4	2,5	2,5 – 2,6
Grimm	230 - 20 000	178	174 – 183	60	58 - 61	1,0	x
P-trak	20 – 1 000	57 500	56 000 – 58 000	x	x	x	x



Figur 9. Resultat från SEM (svepelektronmikroskop) på filterprov som tagits så nära MIG-svetsning som möjligt. I bildernas nedre högra hörn visas skalan.

Uppe till vänster: Överst agglomerat av metallnanopartiklar (oregelbundna partiklar) och nedanför agglomerat av kisel (sfäriska partiklar).

Uppe till höger: Det agglomerat av kiseldioxid som också finns i den vänstra bilden.

Nere till vänster: Agglomerat som främst består av kiseldioxid

Nere till höger: överblick över partiklar på filtret

En tolkning av mätningarna med direktvisande instrument vid TIG- och MIG-svetsning visar att:

- Nanopartikelhalten var signifikant högre än bakgrundshalterna vilket bekräftar att nanopartiklar sprids från TIG- respektive MIG-svetsning.
- När man jämför nanopartikelhalten (diameter < 100 nm) med partikelhalten mikropartiklar (100 nm – 20 000 nm) är det uppenbart att merparten av partiklarna är nanopartiklar.
- De flesta partiklarna låg enligt direktvisande instrument i storleksintervallet från 15,4 – 48,7 nm, se figur 7. Detta resultat bekräftades av SEM-analysen av filterproverna, där bilder visar agglomerat som innehåller partiklar i samma storleksordning.
- Den genomsnittliga partikelstorleken i exponeringsproverna var 26,9 nm vilket är ungefär samma som den genomsnittliga partikelstorleken i bakgrundsmätningarna.
- För de något större partiklarna (mikropartiklar) fanns ingen skillnad mellan partikelhalt (antalskoncentration) i bakgrundsmätningarna jämfört med exponeringsmätningarna, se figur 4 och 8.
- Som tabell 6 och 7 respektive 8 och 9 visar, så visade mätningarna med Grimm den högsta masshalten medan de mätinstrument som enbart mäter nanopartiklar och mikropartiklar upp till cirka 500 nm visade en betydligt lägre masshalt. Detta innebär att merparten av

masshalten beror på förekomst av mikropartiklar, medan mikropartiklarna antalsmässigt endast utgör en liten del av partikelhalten.

- Exponeringsmätningarna (tabell 6) visar ett något högre ythalt än bakgrundsmätningarna (tabell 7). Denna skillnad är dock betydligt mindre än skillnaden i antalshalt (vilket är vad som kan förväntas, se räkneexemplet, avsnitt 7).
- Den beräknade ythalten var högre för mätningarna med Nanoscan och EEPS jämfört med Grimm. Detta beror på att Grimm-instrumentet inte mäter nanopartiklar. Eftersom nanopartiklarna är många till antalet, står de för en större yta jämfört med samma masshalt av större partiklar.

SEM-analyserna gör det möjligt att tolka resultaten från mätningarna med direktvisande instrument.

- SEM-analyserna visar förekomst av många agglomerat av nanopartiklar medan fria nanopartiklar förekommer i liten utsträckning. Samtidigt visar mätningarna med direktvisande instrument att nanopartiklar förekommer i riklig mängd, medan mikropartiklarna är betydligt färre. En tolkning är att de direktvisande instrumenten registrerar nanopartiklar som förekommer i agglomererad form som fria nanopartiklar.
- Större partiklar (diameter i storleksordningen 10 µm) samlade i viss mån upp nanopartiklar.
- Agglomerat var vanliga och bestod till stor del av partiklar med en diameter på 10-20 nm. En del agglomerat innehöll aggregat av små partiklar ned till en storleksordning på 3-4 nm.
- En stor del av partiklarna fanns som löst sammanfogade agglomerat på filtret. Vid analys verkade dessa partiklar röra sig när de träffades av elektronstrålen, vilket ledde till oskarpa bilder, vilket skulle kunna bero på att partiklarna på filtret var laddade.
- De minsta partiklar som detekterades hade en diameter på cirka 10 nm (vid MIG-svetsning) respektive 20 nm (TIG-svetsning).

10.2.1.3 Slutsatser

Mätning vid TIG- och MIG-svetsning visar likartade resultat, även om mindre skillnader kan ses exempelvis i partikelstorleksfördelningen. Vid svetsning bildas betydligt fler nanopartiklar än mikropartiklar, men mikropartiklarna står för merparten av masshalten. Mätningarna indikerar till synes att små nanopartiklar snabbt agglomererar och bildar löst sammanhållna agglomerat, då SEM-analysen visar riklig förekomst av dessa agglomerat på filtren. Nanopartiklar har i sin tur bildat löst sammanhållna agglomerat och SEM-analysen av filtren visar att det finns få eller inga fria nanopartiklar. Diskrepansen mellan de två analyserna kan förklaras med att partiklarna på filtren agglomererar även efter provtagning, då rörelse på filtret inte går att utesluta. En annan möjlighet är att de direktvisande instrumenten registrerar nanopartiklar i agglomerat som fria nanopartiklar.

En intressant fråga är vilken betydelse agglomeraten har på hälsoeffekterna av nanopartiklar. Med tanke på att partiklarna i agglomerat är löst sammanfogade och lätt kan frigöras, samtidigt som de har en yta motsvarande nanopartiklarnas, är det möjligt att nanopartiklar i agglomerat har ungefär samma hälsoeffekter som nanopartiklar. Det kan dock också vara så att ytan i agglomerat är mer svåråtkomlig, vilket skulle kunna minska hälsoeffekten av nanopartiklar i agglomerat jämfört med fria nanopartiklar.

Beräkningar av partikel-, mass- och ythalt visar att masshalten knappast påverkas av förekomsten av nanopartiklar. Partikelhalten däremot domineras av nanopartiklar. Ythalten påverkas av förekomst av nanopartiklar, men i relativt liten utsträckning jämfört med antalshalten.

Även om endast en begränsad analys har gjorts av den kemiska sammansättningen av partiklarna, är det uppenbart att de uppmätta masshalterna med god marginal underskrider gällande gränsvärden, se tabell 10.

Tabell 10. Uppmätta masshalter jämfört med gränsvärden

Mätpunkt	Ämne	Beräknad masshalt, nanopartiklar (Nanoscan, ϕ 10-420 nm)	Nivågränsvärde respirabel fraktion	Nivågränsvärde Inhalerbar fraktion	Nivågränsvärde Totaldamm
Exponering vid TIG-svetsning	Oorganiskt damm	< 11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	5 mg/m^3 (5 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	10 mg/m^3 (10 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	Mangan	Bråkdel av 11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0,1 mg/m^3 (100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)		0,2 mg/m^3 (200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
	Krom	Bråkdel av 11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$			0,005 mg/m^3 (5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Exponering vid MIG-svetsning	Oorganiskt damm	11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	5 mg/m^3 (5 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	10 mg/m^3 (10 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	Mangan	Bråkdel av 11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0,1 mg/m^3 (100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)		0,2 mg/m^3 (200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
	Krom	Bråkdel av 11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$			0,005 mg/m^3 (5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Den genomsnittliga halten under mätperioden har beräknats utgående från mätningarna med Nanoscan. Denna beräknade masshalt kan jämföras med gällande gränsvärden för oorganiskt damm, mangan och krom. Mangan och krom utgör en bråkdel av svetsröken. Mätningar som IVL har gjort (Gavelin, 2006) visade exempelvis att krom(VI)-halterna låg mellan 1/100-del och 1/250-del av totaldammhalten och manganhalten låg mellan 1 och 20 % av totaldammhalten. Tabell 10 visar att den beräknade masshalten av nanopartiklar med god marginal underskrider nivågränsvärdet för oorganiskt damm. Svetsröken kan innehålla krom och mangan, men om dessa ämnen förekommer beror på vilket gods man svetsar i. Krom finns exempelvis i svetsrök från svetsning i rostfritt stål.

Tabell 10 tyder på att halterna med god marginal ligger under gällande gränsvärden. Om de säkerhetsfaktorer som BSI rekommenderar, kan dock halten av krom i nanopartiklar närma sig de föreslagna gränsvärdena. I sådana fall är det också möjligt att gränsvärdet för krom(VI) i totaldamm också överskrids, eftersom det också kan förekomma större partiklar och dessa har en betydligt högre masshalt än nanopartiklarna.

Det bör observeras att ovanstående beräkningar och bedömningarna bygger på en beräkning av masshalten. Denna beräkning bygger på antalet partiklar med en aerodynamisk diameter från 10 till 420 nm, vilket inkluderar även större partiklar än nanopartiklar (som har en diameter upp till 100 nm) vilket innebär att masshalten överskattas. Dessutom bygger beräkningen av masshalt på ett antagande om partiklarnas densitet, vilken kan skilja sig från den reella densiteten.

10.2.2 Kolloidal kiseldioxid

Mätningar gjordes den 21 januari 2016. Inledningsvis, innan arbete påbörjades gjordes mätningar av bakgrundshalten av nanopartiklar under cirka 1 timme, för att studera vilka halter som förekom som inte berodde på hantering av kolloidal kiseldioxid. Därefter gjordes mätningar av bakgrundshalten en bit från pågående hanteringen av kolloidal kiseldioxid. Mätningar gjordes personburet med filter vid arbete med kolloidal kiseldioxid och stationär filterprovtagning gjordes så nära andningszonen som möjligt.

Under mätningen mättes halten nanopartiklar med direktvisande instrument längs hela produktionslinjen, för att undersöka om det fanns ställen med förhöjda halter av nanopartiklar.

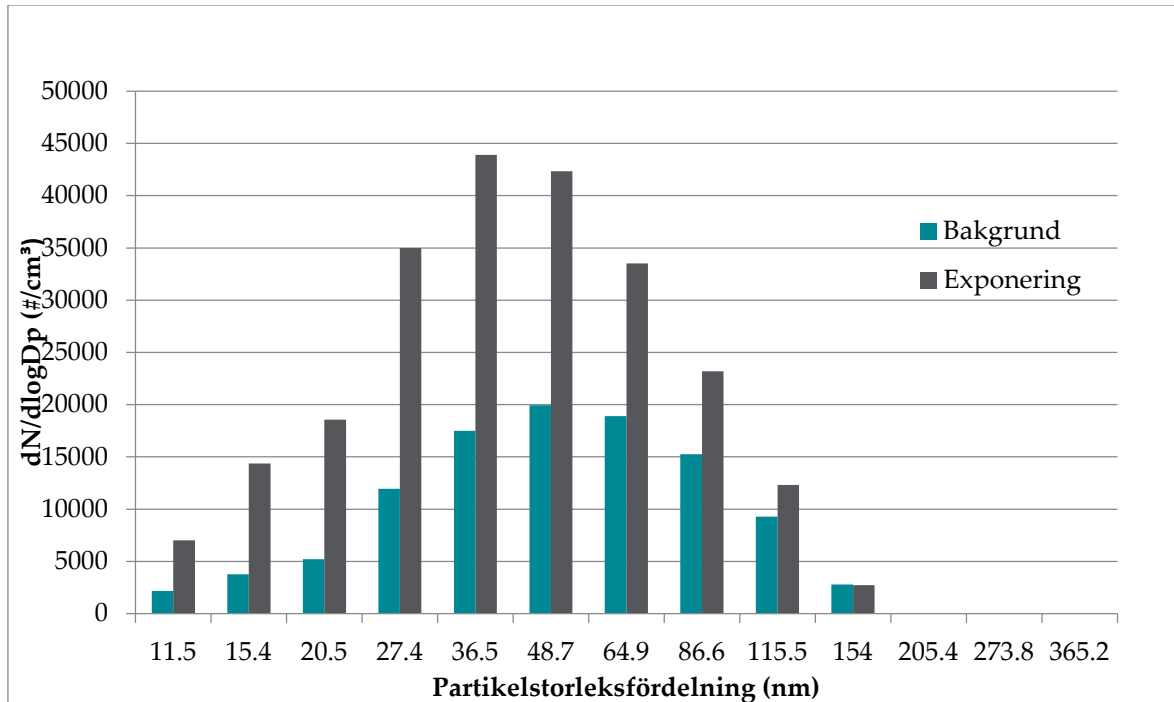
10.2.2.1 Resultat – kolloidal kiseldioxid

Inledningsvis gjordes mätningar med P-trak för att kartlägga om dammhalterna i lokalen varierade och om det fanns några källor, exempelvis läckage eller processdelar som spred nanopartiklar. Mätningarna visade att halterna i hela lokalen låg i nivå med bakgrundshalten, vilket tydde på att exempelvis inkapslingen och hanteringen av kolloidal kiseldioxid i slurry inte spred några mätbara halter av nanopartiklar till luften.

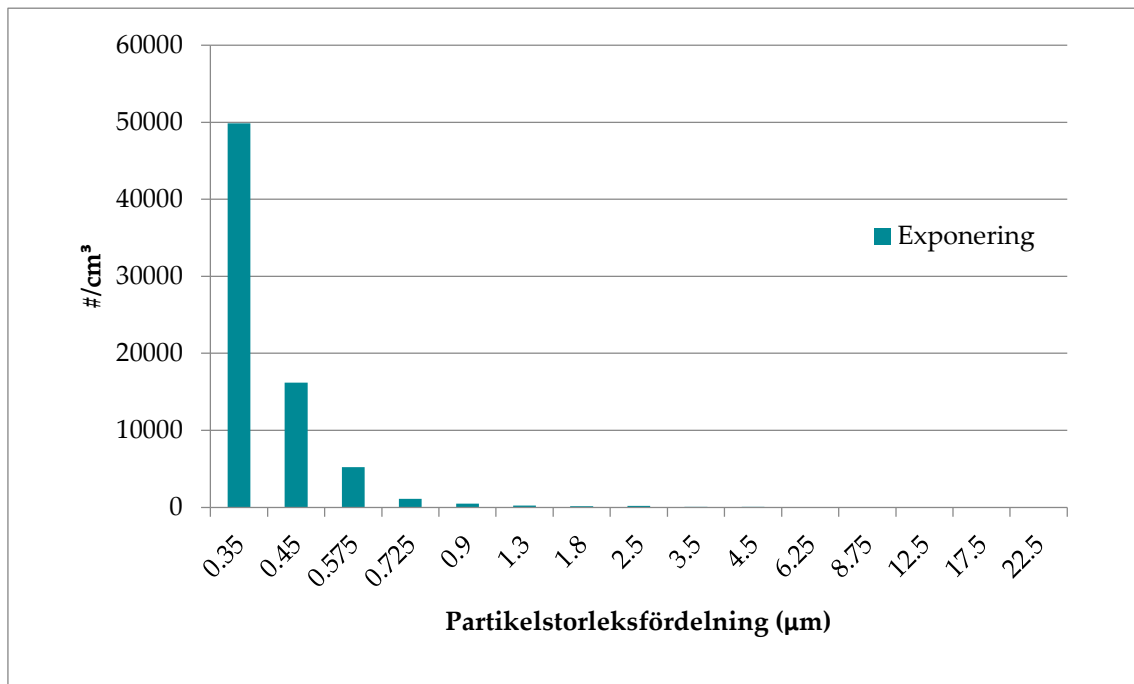
Resultatet av mätningarna redovisas i figurer och tabeller nedan.



Figur 10. Partikelhalt i andningszonen mätt under arbete med kolloidal kiseldioxid. Partikelhalten mättes med Nanoscan som mäter partiklar med en aerodynamisk diameter på 10 till 420 nanometer.



Figur 11. Beräknade medelantalet av partikelhalter i olika storleksfraktioner. Figuren jämför halterna uppmätta som bakgrundshalt och halterna som anställda exponeras för vid arbete med kolloidalt kisel. Partikelhalterna har mätts med Nanoscan.



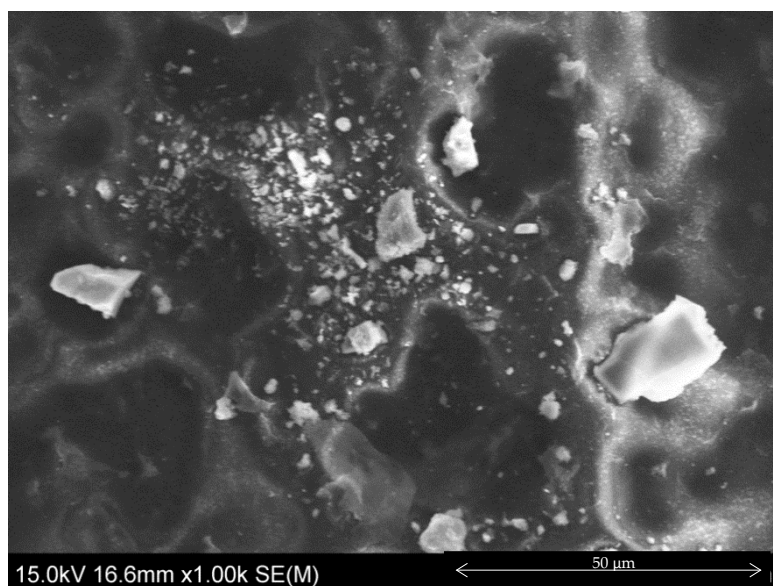
Figur 12. Exponering för mikropartiklar vid arbete med kolloidal kiseldioxid. Mätning med Grimm-instrumentet. Mätning av bakgrundshalt saknas.

Tabell 11. Resultat från exponeringsmätningar. Medelvärdet för partikelstorleken har beräknats utgående från mätningarna med Nanoscan. I tabellen anges geometriska medelvärden (GM) med 95 % konfidensintervall (95 % KI)

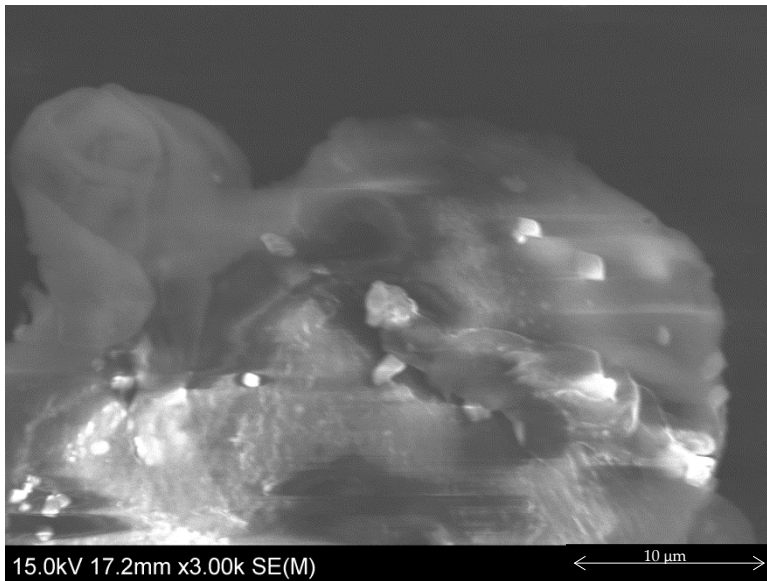
Exponering				Medelvärde, partikelstorlek (nm) = 41,4 ± 1,8			
Instrument	Mätområde nm	Partikelhalt #/cm ³		Beräknad masshalt µg/m ³		Beräknad ythalt nm ² /cm ³ (*10 ⁸)	
		GM	95 % KI	GM	95% KI	GM	95% KI
Nanoscan	10 - 420	28 500	28 000 – 29 000	4,8	4,7 – 4,9	2,9	2,8 – 2,9
EEPS	6 - 560	26 200	26 000 – 26 500	8,2	8,2 – 8,3	3,1	3,1 – 3,1
Grimm	230 - 20 000	74	73,7 – 74,2	76,5	73,7 – 79,4	0,75	x
P-trak	20 – 1 000	19 250	19 200 – 19 300	x	x	x	x

Tabell 12. Uppmätta bakgrundshalter med olika mätinstrument. Medelvärdet för partikelstorleken har beräknats utgående från mätningarna med Nanoscan. I tabellen anges geometriska medelvärden (GM) med 95 % konfidensintervall (95 % KI)

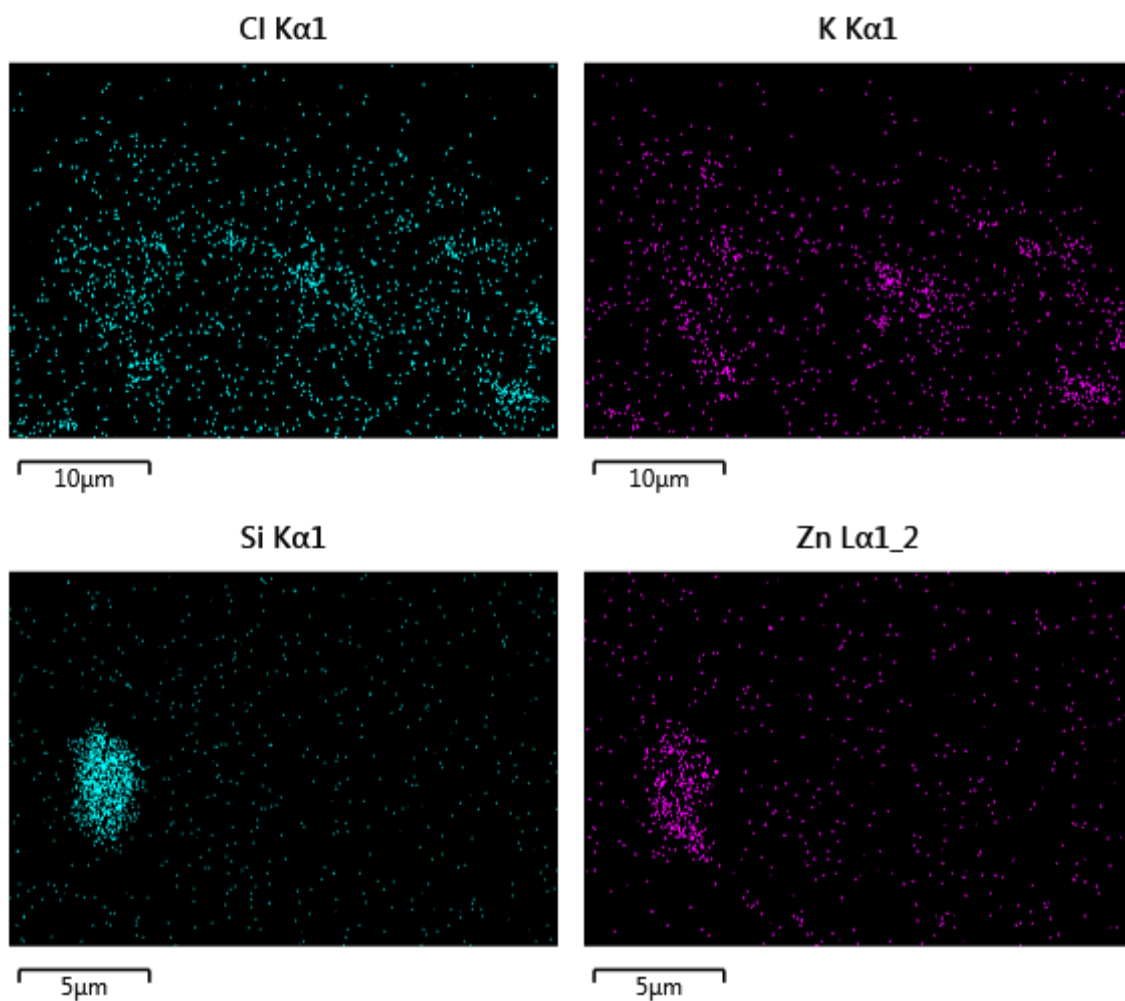
Bakgrundshalt				Medelvärde, partikelstorlek (nm) = 49,7 ± 1,8			
Instrument	Mätområde nm	Partikelhalt #/cm ³		Beräknad masshalt µg/m ³		Beräknad ythalt nm ² /cm ³ (*10 ⁸)	
		GM	95% KI	GM	95% KI	GM	95% KI
Nanoscan	10 - 420	13 000	12 500 – 14 000	3,3	3,2 – 3,4	1,8	1,8 – 1,9
EEPS	6 - 560	11 100	11 000 – 11 200	5,1	5,0 – 5,1	1,9	1,8 – 1,9
Grimm	230 - 20 000	x	x	x	x	x	x
P-trak	20 – 1 000	3950	3900 - 4000	x	x	x	x



Figur 13. Resultat från SEM analys från ett filter från provtagning vid arbete med kolloidal kiseldioxid. Skalan visas i nedre högra hörn.



Figur 14. Resultat från SEM analys från ett filter från provtagning vid arbete med kolloidal kiseldioxid intill en evaporator. Skalan visas i fotots nedre högra hörn.



Figur 15. Resultat från EDX-analys av ett filter från mätning intill evaporatorn i produktionsprocessen där kolloidal kiseldioxid hanteras. Skalan visas nere till vänster under respektive bild.

Uppe till vänster: Resultat av analys av klor

Uppe till höger: Resultat av analys av kalium

Nere till vänster: Resultat av analys av kisel

Nere till höger: Resultat av analys av zink

En tolkning av mätningarna med direktvisande instrument vid arbete med kolloidal kiseldioxid visar att:

- Partikelhalterna som uppmättes vid tillverkningsprocessen där kolloidal kiseldioxid hanterades var högre än bakgrundshalterna. Jämfört med tidigare mätningar var dock partikelhalterna relativt låga, i storleksordningen dubbla bakgrundshalten.
- När man jämför nanopartikelhalten (diameter < 100 nm) med partikelhalten mikropartiklar (100 nm – 20 000 nm) är det uppenbart att merparten av partiklarna är nanopartiklar.
- Enligt mätningarna gjorda med Nanoscan hade de flesta partiklarna en aerodynamisk diameter på 27,4 – 64,9 nm (Figur 11).
- Den genomsnittliga partikelstorleken i exponeringsproverna var 41,4 nm. Detta är något mindre än den genomsnittliga storleken för partiklarna i bakgrundshalten som i genomsnitt hade en aerodynamisk diameter på 49,7 nm.
- Som tabell 11 och 12 visar, visade mätningarna med Grimm den högsta masshalten medan de mätinstrument som enbart mäter nanopartiklar och mikropartiklar upp till cirka 500 nm visade en betydligt lägre masshalt. Detta innebär att merparten av masshalten beror på förekomst av mikropartiklar, medan mikropartiklarna antalsmässigt endast utgör en liten del av partikelhalten.
- Den beräknade ythalten var högre för mätningarna med Nanoscan och EEPS jämfört med Grimm. Detta beror på att Grimm-instrumentet inte mäter nanopartiklar. Eftersom nanopartiklarna är många till antalet, står de för en större yta jämfört med samma masshalt av större partiklar, se tabell 11 och 12.

SEM-analyserna gör det möjligt att tolka resultaten från mätningarna med direktvisande instrument.

- Figur 13 visar en stor andel kristallina partiklar i mikrostorlek. Det är troligtvis kopplat till den kvarts som grovkrossades i en del av lokalen, innan det introducerades till den inkapslade processen.
- Figur 14 visar hur små partiklar verkar ligga på och under en film. Detta kan bero på att den kolloidala kiselnan hanteras suspenderad i en processvätska och vid provtagning kommer denna vätska med och ansamlas på filtret tillsammans med nanopartiklarna. En del av processvätskan kan ha avdunstat och lämnat en film av det svårflyktiga suspensionsmedel som ingår i processvätskan.
- Analysen av kemisk sammansättning med EDX analys visar att partiklarna på filtret innehåller kisel, zink, kalium och klor, se Figur 15.

10.2.2.2 Slutsatser

Den halt av kolloidal kiseldioxid som anställda exponeras för verkar ligga i storleksordningen 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,1 mg/m^3). Kiseldioxid anses inte vara toxiskt (med undantag för kristallin kiseldioxid allmänt kallad kvarts), varför det inte finns något gränsvärde för kolloidal kiseldioxid. Inget riktvärde eller gränsvärde har föreslagits för kolloidal kiseldioxid. Kiseldioxid förekommer i partikelform, vilket innebär att uppmätta halter kan jämföras med gränsvärde för damm. Eftersom kiseldioxid är ett oorganiskt ämne, gäller gränsvärdet för oorganiskt damm.

För oorganiskt damm finns dels ett gränsvärde för inhalerbart damm på 10 mg/m³ och ett för respirabelt damm på 5 mg/m³. De halter som uppmätts med Grimm-instrumentet kan jämföras med inhalerbart oorganiskt damm, även om skillnader i densitet (mellan den antagna densiteten som Grimm använder i beräkningen av masshalt och den reella densiteten för det damm som finns på arbetsplatsen) innebär att den reella halten kan skilja sig från den beräknade. Den halt av kolloidal kiseldioxid som finns på arbetsplatsen är i storleksordningen en hundraedel av gränsvärdet för oorganiskt damm.

Mätningarna med direktvisande instrument visar att partikelhalterna är högre intill den produktionsprocess där kolloidal kiseldioxid förekommer. Även filterproverna visar på förekomst av främst mikropartiklar. Även om halterna är högre intill processen, är de fortfarande låga, i storleksordningen en ökning med lika mycket som bakgrundshalten. Detta beror sannolikt på att kolloidal kiseldioxid inte i någon större utsträckning sprids från produktionsprocessen.

De åtgärder som resulterar i de låga halterna är:

- Processen är inkapslad vilket begränsar läckaget av kolloidal kiseldioxid till omgivningen.
- Kolloidal kiseldioxid hanteras suspenderat i lösning. Så länge som lösningen inte sprids till omgivningen i aerosolform, kan halterna av kolloidal kiseldioxid i luft inte bli särskilt höga.

Närkontakt med kolloidal kiseldioxid förekommer bland annat när prover tas ut för analys och kvalitetskontroll. De prov som tas ut är dock kolloidal kiseldioxid suspenderat i en vätska och det är inte sannolikt att kiseldioxid sprids från vätskan. Om man spiller vätskan, finns dock risk för att vätskan torkar in och i ett sådant fall finns en rest av kolloidal kiseldioxid kvar när vätskan avdunstat. Denna rest kan virvlas upp och spridas till arbetsmiljön. Vid företaget har man vid riskbedömning av arbetet med kolloidal kiseldioxid som nanomaterial kommit fram till att spill är den viktigaste exponeringen. Vid besöket på arbetsplatsen noterades att det fanns rester av vitt damm på golvet, vilket uppgavs vara kolloidal kiseldioxid efter intorkat spill. Den kolloidala kiseldioxid som finns på golvet kan virvlas upp exempelvis av personal som rör sig på arbetsplatsen och av passerande fordon.

Den kolloidala kiseldioxid som finns på golvet antas ha bildat agglomerat och aggregat och därmed övergått till större partiklar i mikrorstorlek. Det bedöms som mindre sannolikt att partiklarna ska lossna från agglomerat och aggregat och spridas som fria nanopartiklar.

Exponering för kolloidal kiseldioxid som nanomaterial finns dels via inandning, dels via nedsväljning, främst av större partiklar/agglomerat. Man kan inte utesluta att nanopartiklar frigörs från agglomerat som tags upp i kroppen alternativt att agglomerat av nanopartiklar har samma hälsoeffekter som fria nanopartiklar.

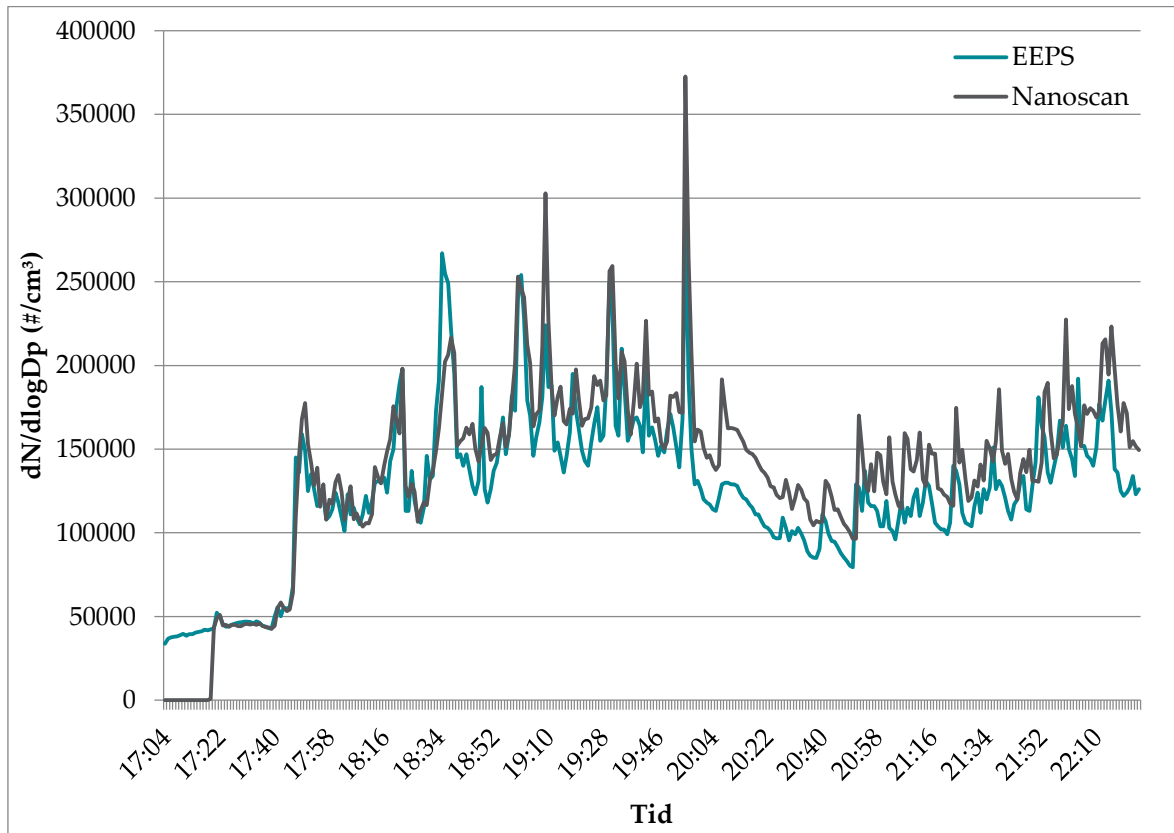
10.2.3 Dieselvavgaser

Mätningar gjordes under flera timmar på kvällen och natten den 16 november vid anläggningsarbete då diesellastbilar körde i en tunnel. Mätningar gjordes vid tömning av betongbilar. Exponeringsmätningar gjordes i andningszonen på byggnadsarbetare som arbetade på en arbetsplats nära betongbilen. Dessutom togs stationära prov så nära dieselvavgaskällan (avgasröret) som möjligt.

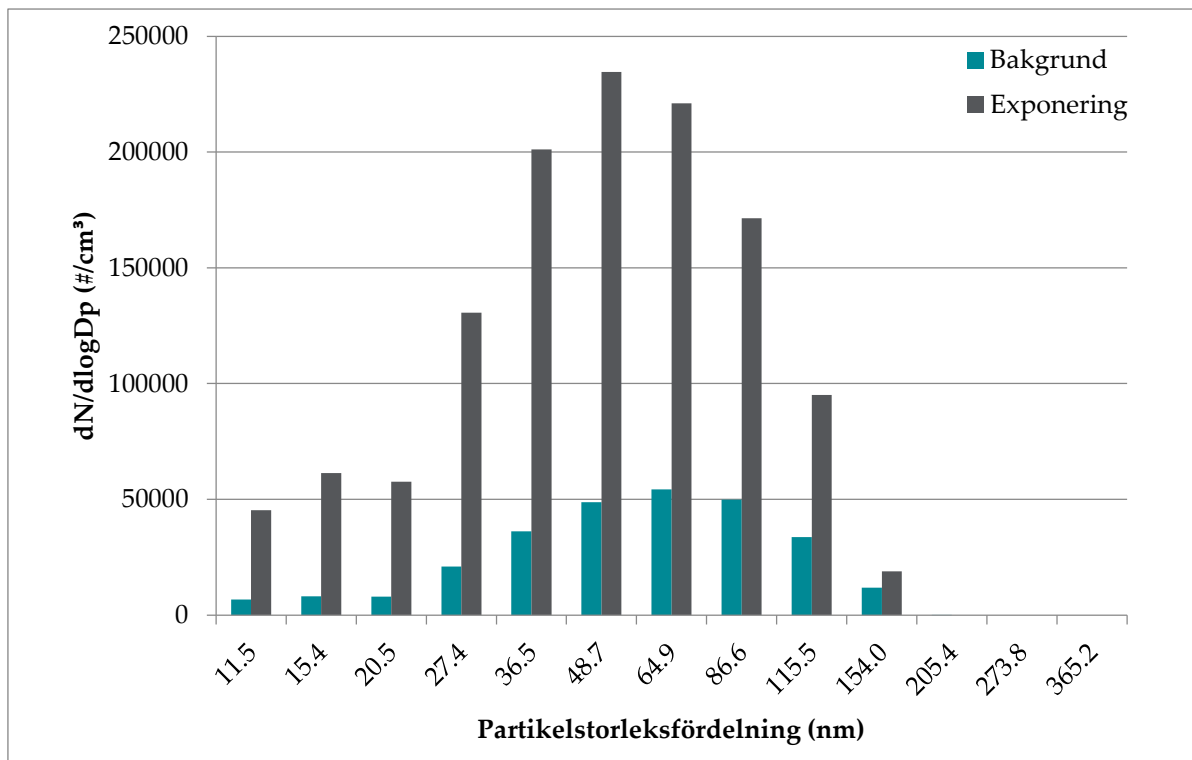
Vid mättillfället fanns ingen annan verksamhet i tunneln. Mätningar gjordes inledningsvis med P-trak men inga förhöjda halter jämfört med bakgrundshalten kunde noteras.

10.2.3.1 Resultat - diesellavgaser

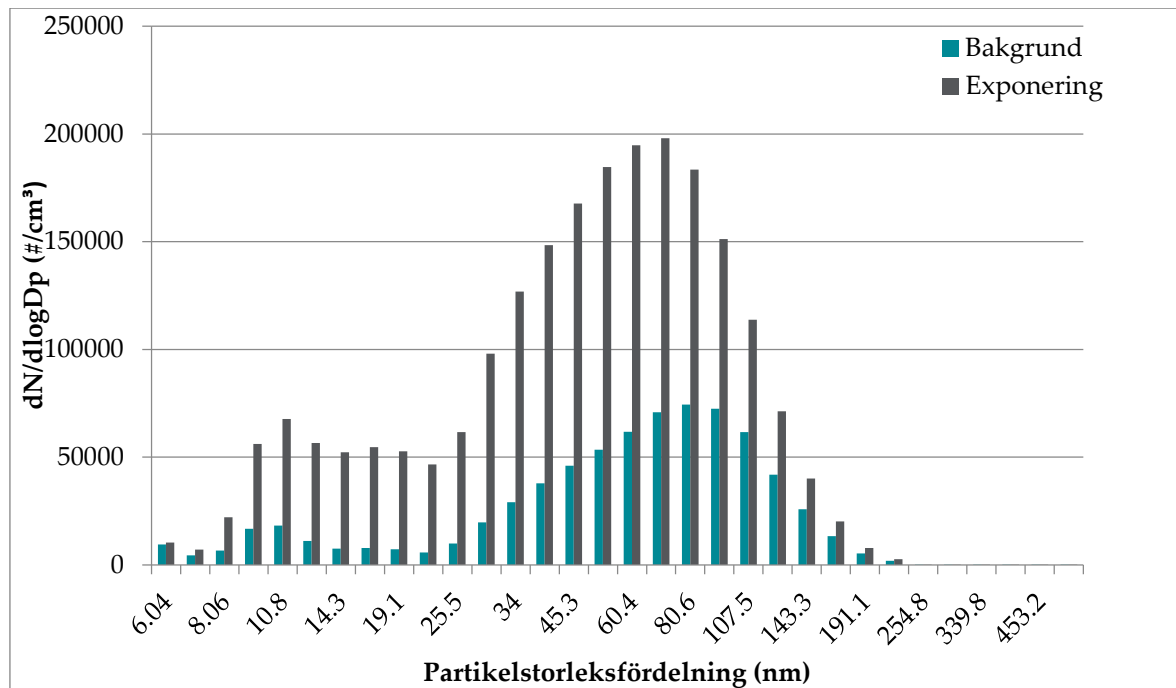
Resultatet av mätningarna redovisas i figurer och tabeller nedan.



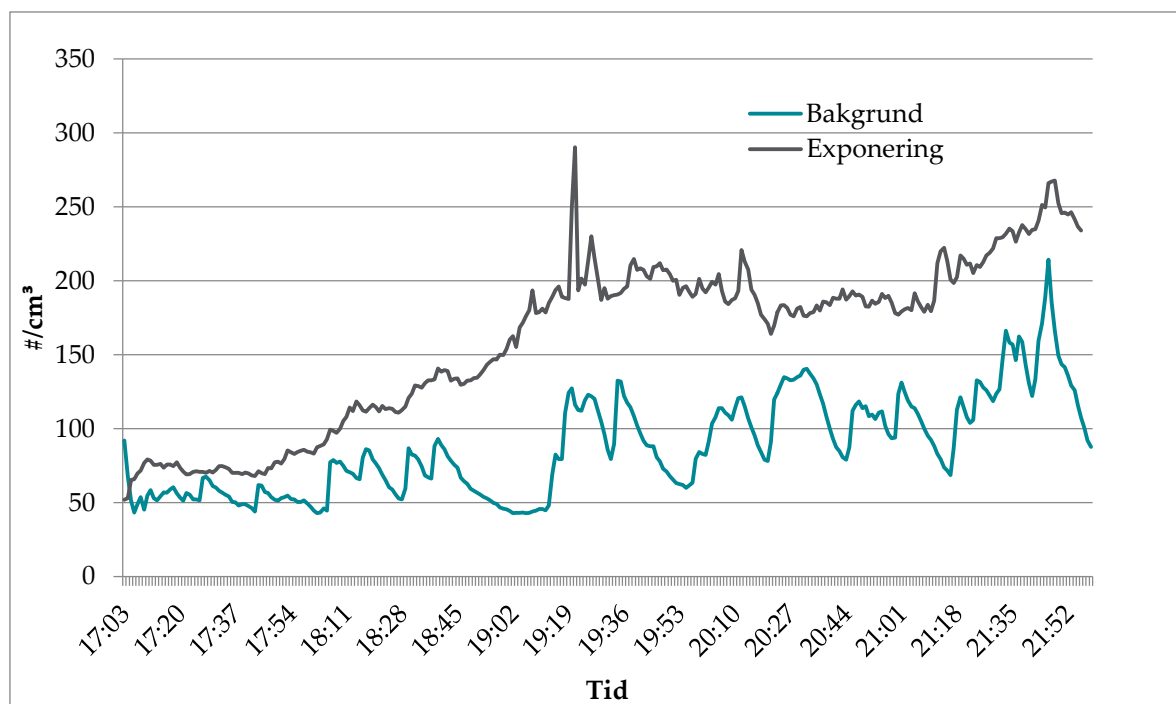
Figur 16. Partikelhalt i andningszonen mätt under arbete med diesellavgaser. Partikelhalten mäts med Nanoscan som mäter partiklar med en aerodynamisk diameter på 10 till 420 nanometer och med EEPS.



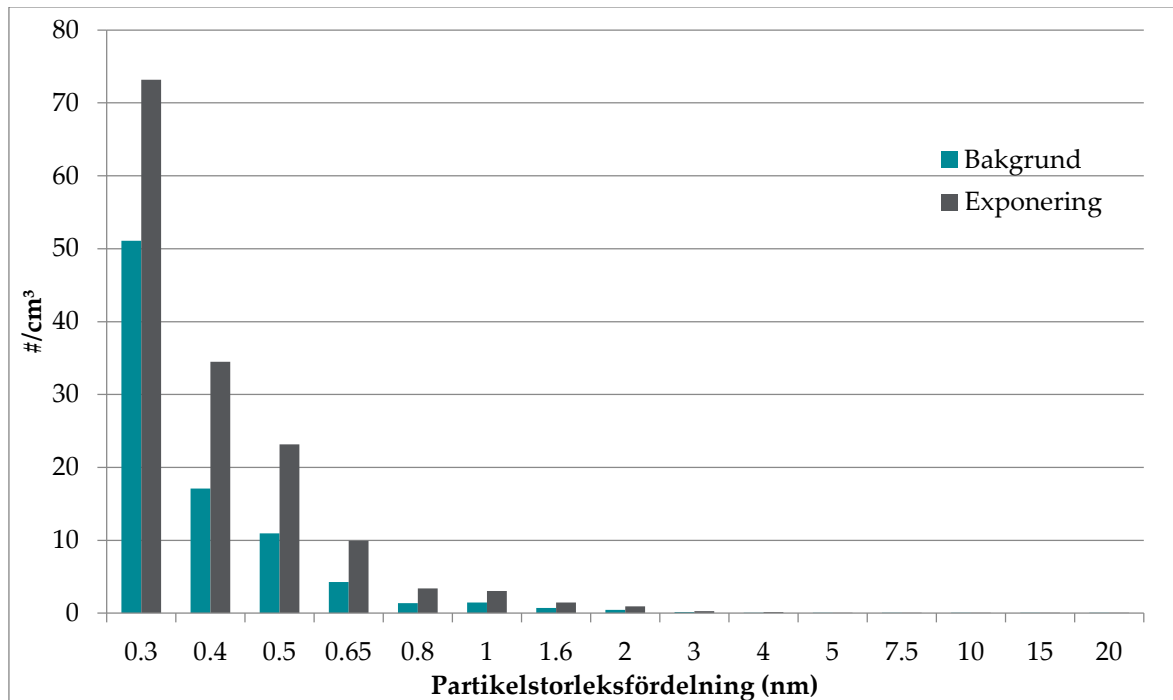
Figur 17. Beräknade medelantalet av partikelhalter i olika storleksfraktioner. Figuren jämför halterna uppmätta som bakgrundshalt och halterna som anställda exponeras för dieselavgaser. Partikelhalterna har mätts med Nanoscan.



Figur 18. Beräknade medelantalet av partikelhalter i olika storleksfraktioner. Figuren jämför halterna uppmätta som bakgrundshalt och dieselavgashalterna som anställda exponeras för vid anläggningsarbete i en tunnel. Partikelhalterna har mätts med EEPS som master partiklar med en diameter på 6 till 560 nanometer.



Figur 19. Jämförelse av bakgrundshalt respektive exponering för partiklar över tid. Partikelhalten mättes med instrumentet GRIMM 1.108 under anläggningsarbete i en tunnel.



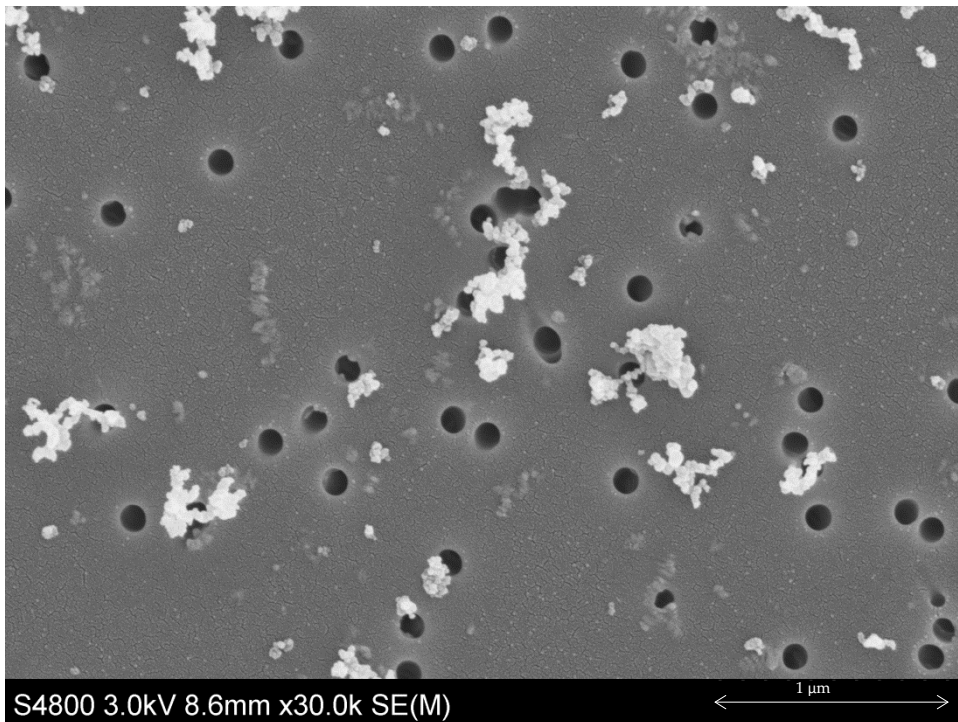
Figur 20. Beräknat medelvärde av partikelhalt i olika storleksfraktioner. Partikelhalten mättes med GRIMM 1.108. Figuren visar bakgrundshalten och de partikelhalter som anställda exponeras för under arbete i tunneln.

Tabell 13. Resultat från exponeringsmätningar. Det geometriska medelvärdet och standardavvikelse har beräknats för hela mätperioden. Medelvärdet för partikelstorleken har beräknats utgående från mätningarna med Nanoscan. I tabellen anges geometriska medelvärden (GM) med 95 % konfidensintervall (95 % KI)

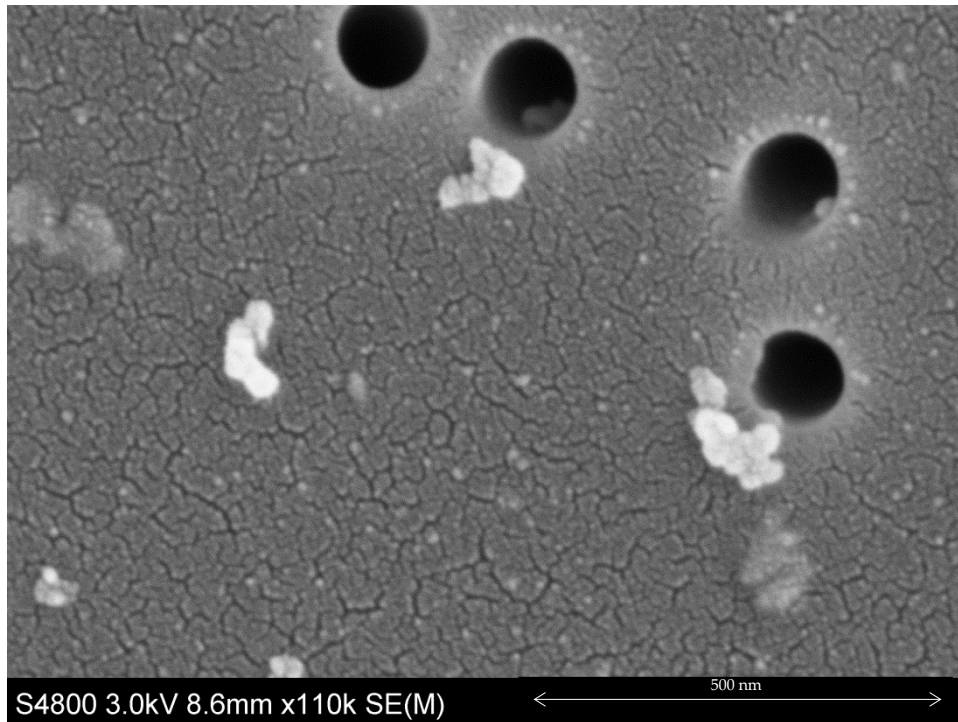
Exponering				Medelvärde, partikelstorlek (nm) = 47,5 ± 1,8			
Instrument	Mätområde nm	Partikelhalt #/cm ³		Beräknad masshalt µg/m ³		Beräknad ythalt nm ² /cm ³ (*10 ⁸)	
		GM	95 % KI	GM	95 % KI	GM	95 % KI
Nanoscan	10 - 420	151 000	147 000- 155 000	33,3	32,7-33,8	19,1	18,6-19,2
EEPS	6 - 560	133 000	132 500- 133 500	31,5	31,4-31,6	19,2	19,2-19,2
Grimm	230 - 20 000	135	128-143	142,2	136,5-148,1	3,1	x
P-trak	20 – 1 000	111 000	108 000- 114 000	x	x	x	x

Tabell 14. Uppmätta bakgrundshalter med olika mätinstrument. Medelvärdet för partikelstorleken har beräknats utgående från mätningarna med Nanoscan. I tabellen anges geometriska medelvärden (GM) med 95 % konfidensintervall (95 % KI)

Bakgrundshalt				Medelvärde, partikelstorlek (nm) = 57,5 ± 1,8			
Instrument	Mätområde nm	Partikelhalt #/cm ³		Beräknad masshalt µg/m ³		Beräknad ythalt nm ² /cm ³ (*10 ⁸)	
		GM	95 % KI	GM	95 % KI	GM	95 % KI
Nanoscan	10 - 420	41 000	30 000- 56 000	30,8	29,8-31,9	7,3	5,9-9,1
EEPS	6 - 560	45 000	44 000- 45 000	16,3	16,3-16,4	8,9	8,9-9,0
Grimm	230 - 20 000	80	77-84	103	96,8-110	0,6	x
P-trak	20 – 1 000	30 000	30 000- 31 000	x	x	x	x

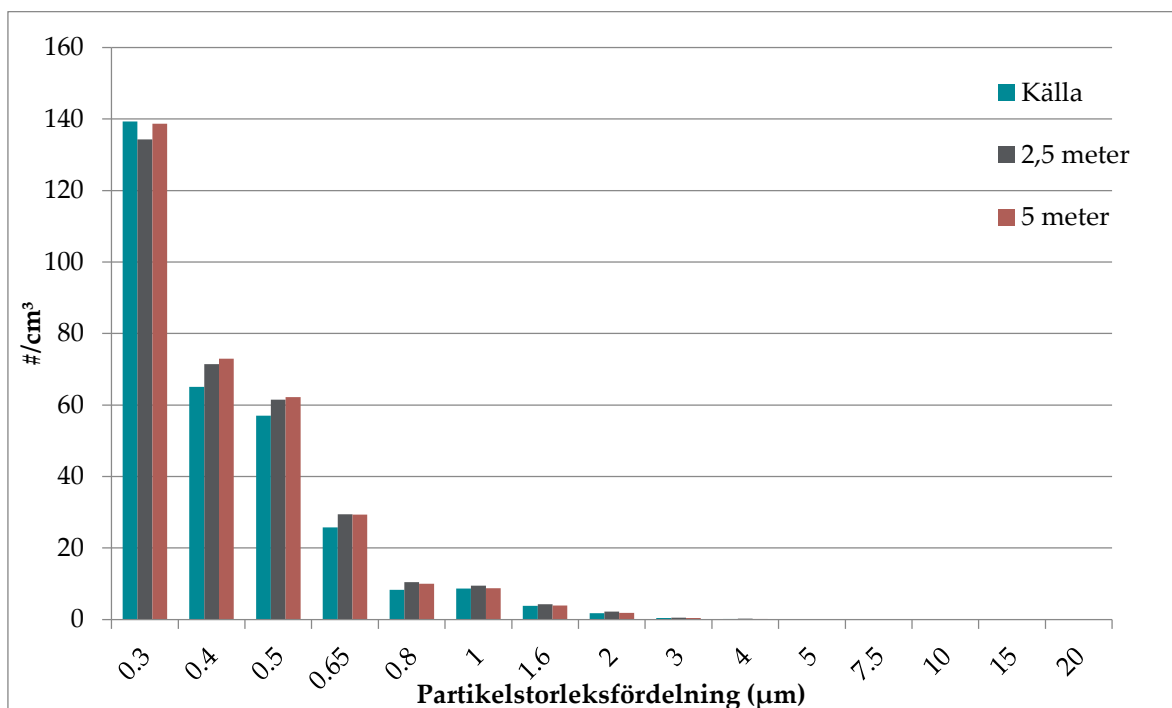


Figur 21. Resultat från SEM analys från filterprovtagning vid anläggningsarbete i en tunnel. Skalan visas i nedre högra hörn.

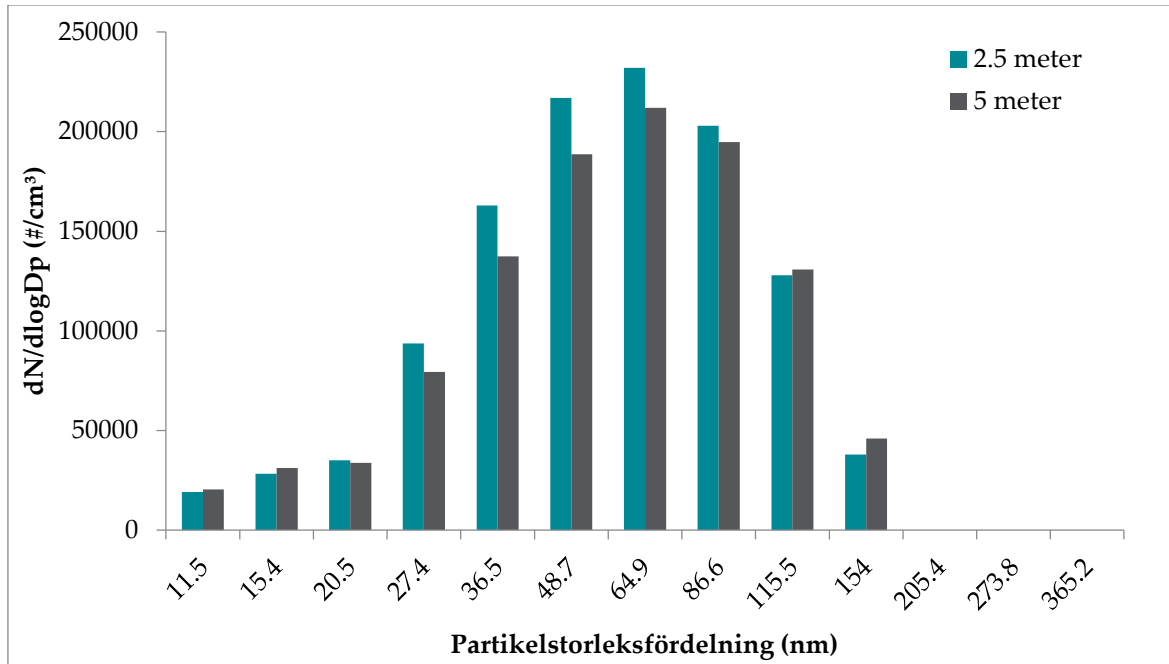


Figur 22. Resultat från SEM analys från filterprovtagning vid anläggningsarbete i en tunnel. Skalan visas i nedre högra hörn.

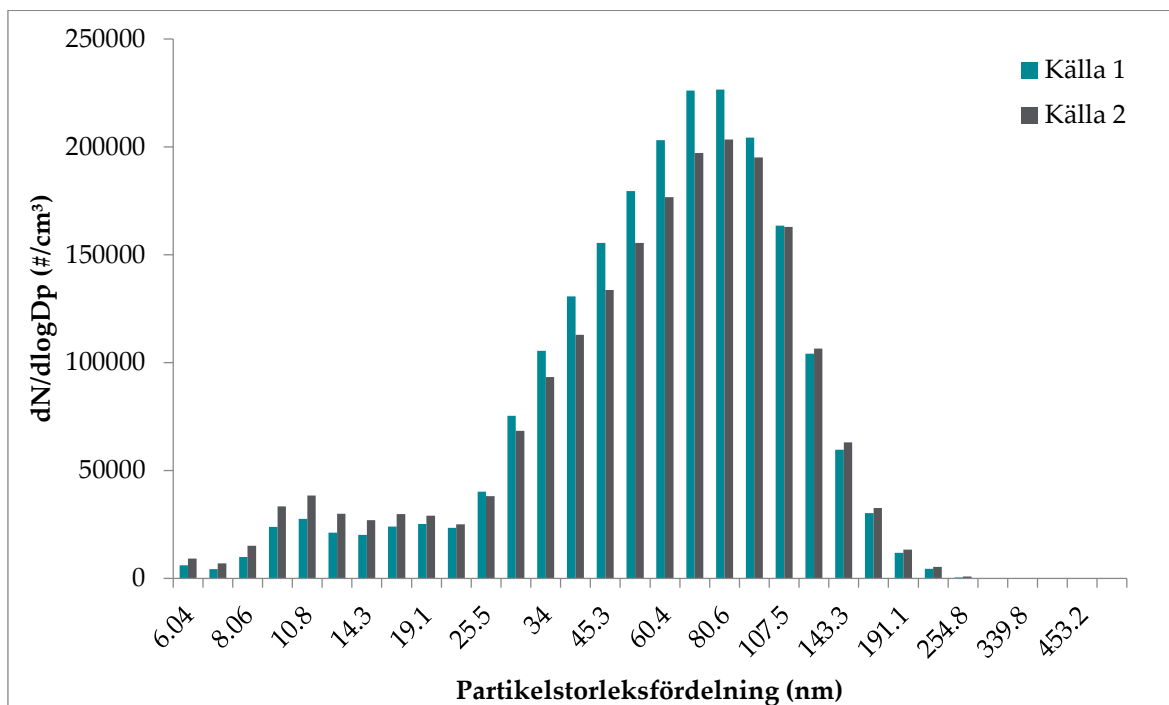
10.2.3.2 Mätning för att studera agglomerering



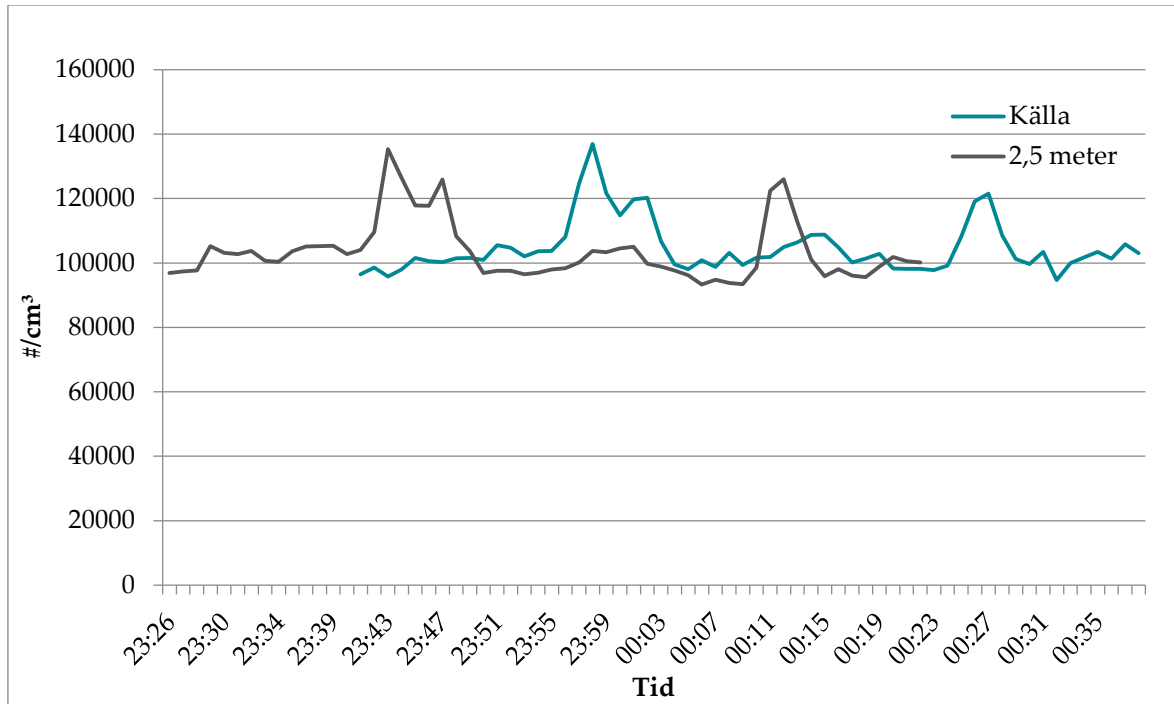
Figur 23. Partikelstorleksfördelning mätt med GRIMM 1.108 på olika avstånd från källan, dels nära källan i det exponeringsprov som togs och 2,5 m samt 5 m från källan.



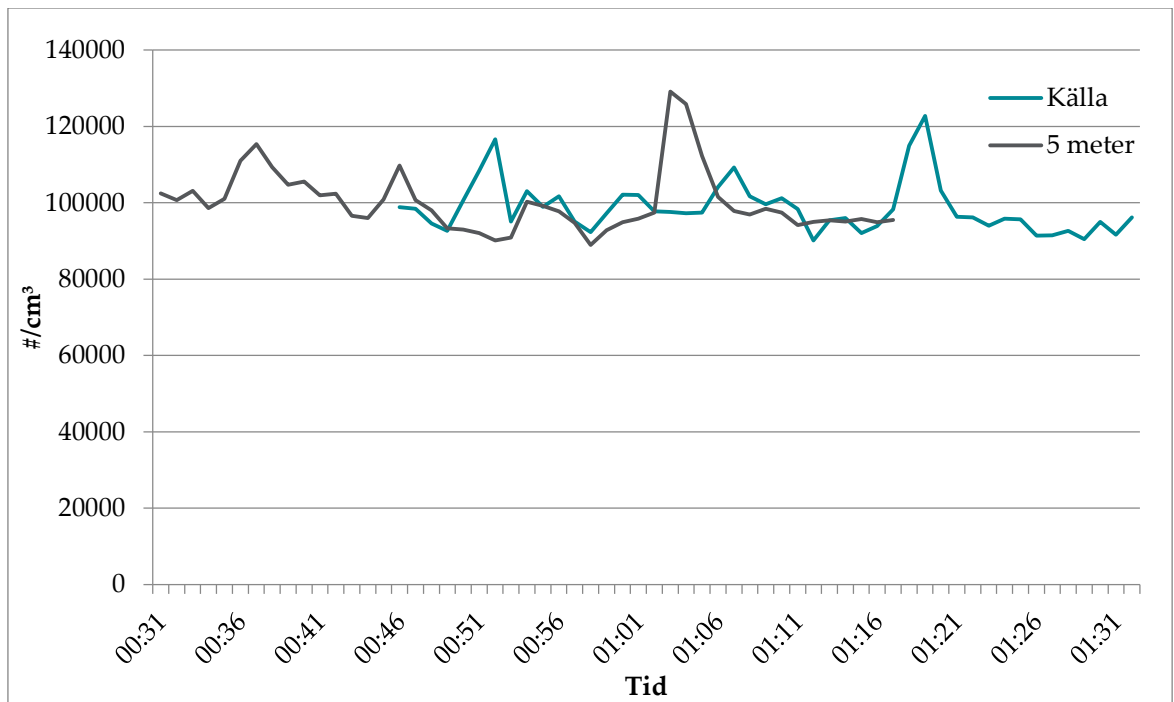
Figur 24. Partikelstorleksfördelning i nanometerområdet, mätt med Nanoscan. Först mättes partikelstorleksfördelningen 2,5 meter från källan och därefter 5 meter från källan. Mätningarna gjordes alltså inte samtidigt i de två mätpunkterna.



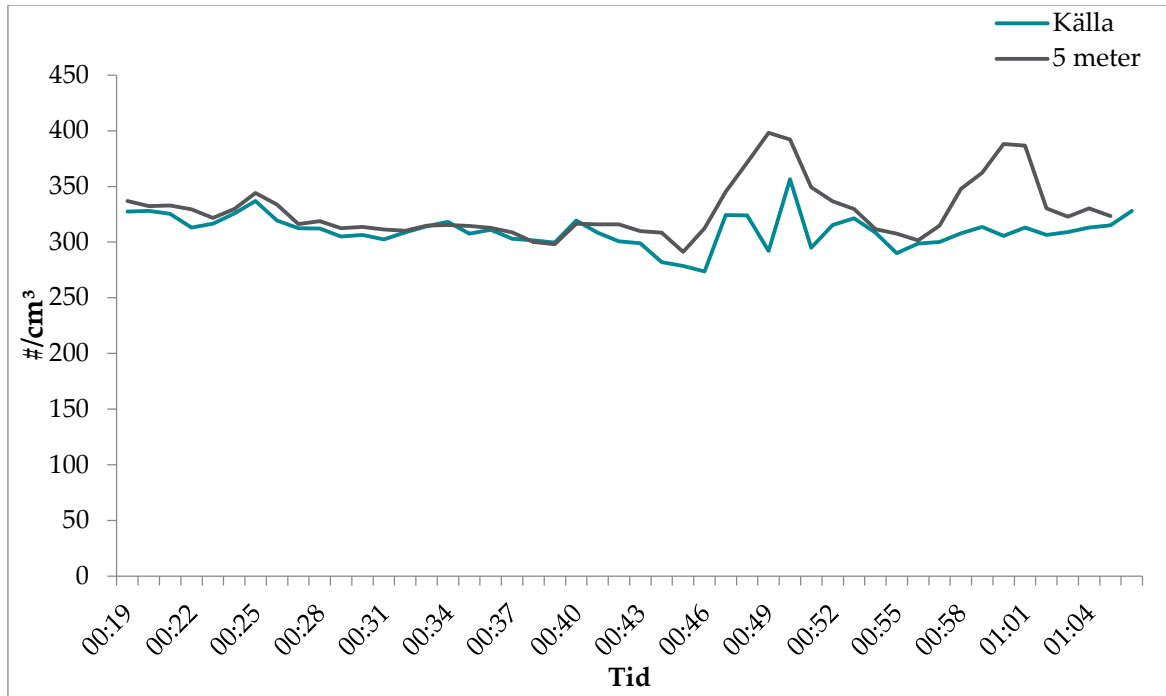
Figur 25. Partikelstorleksfördelning i nanometerområdet mätt med EEPS.



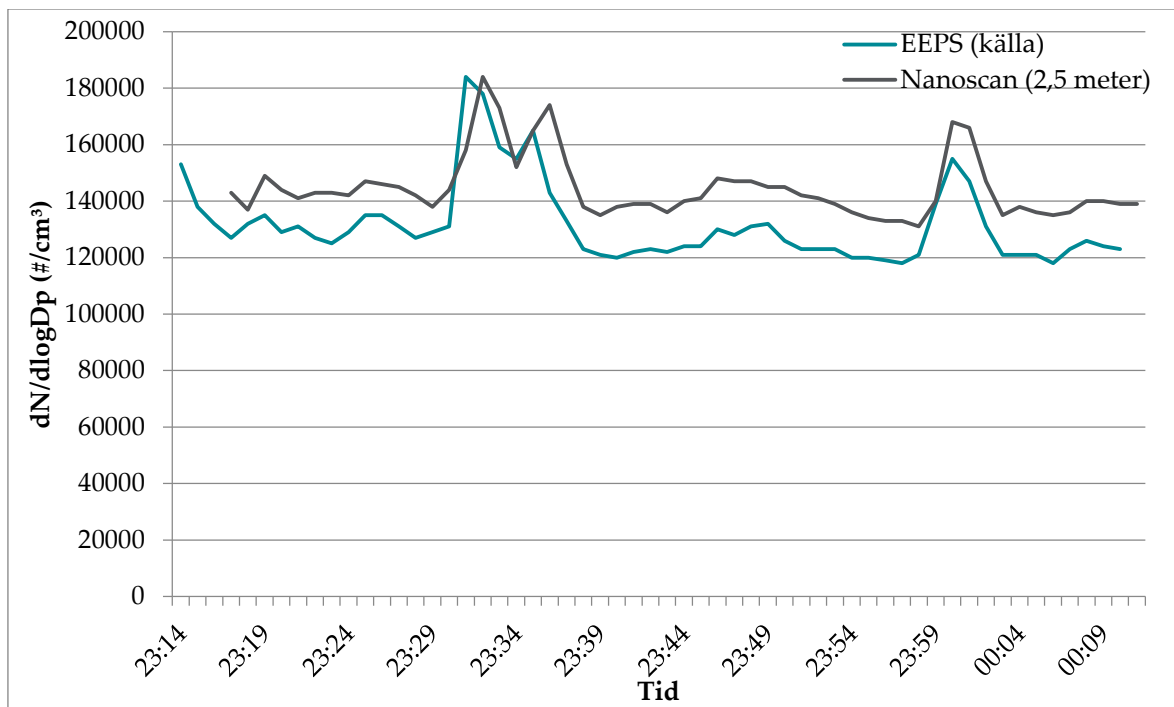
Figur 26. Partikelhalt över tid mätt med två olika P-trak-instrument., det ena placerat intill källan och det andra 2,5 meter därifrån.



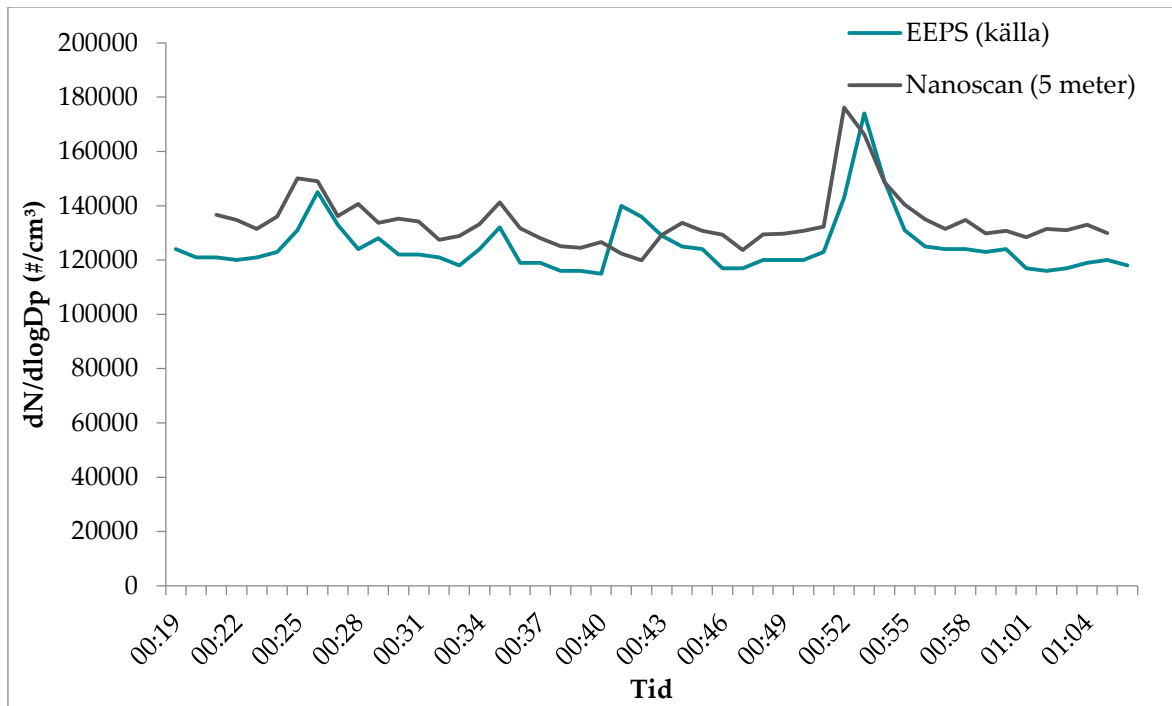
Figur 27. Partikelhalt över tid mätt med två olika P-trak-instrument., det ena placerat intill källan och det andra 5 meter därifrån.



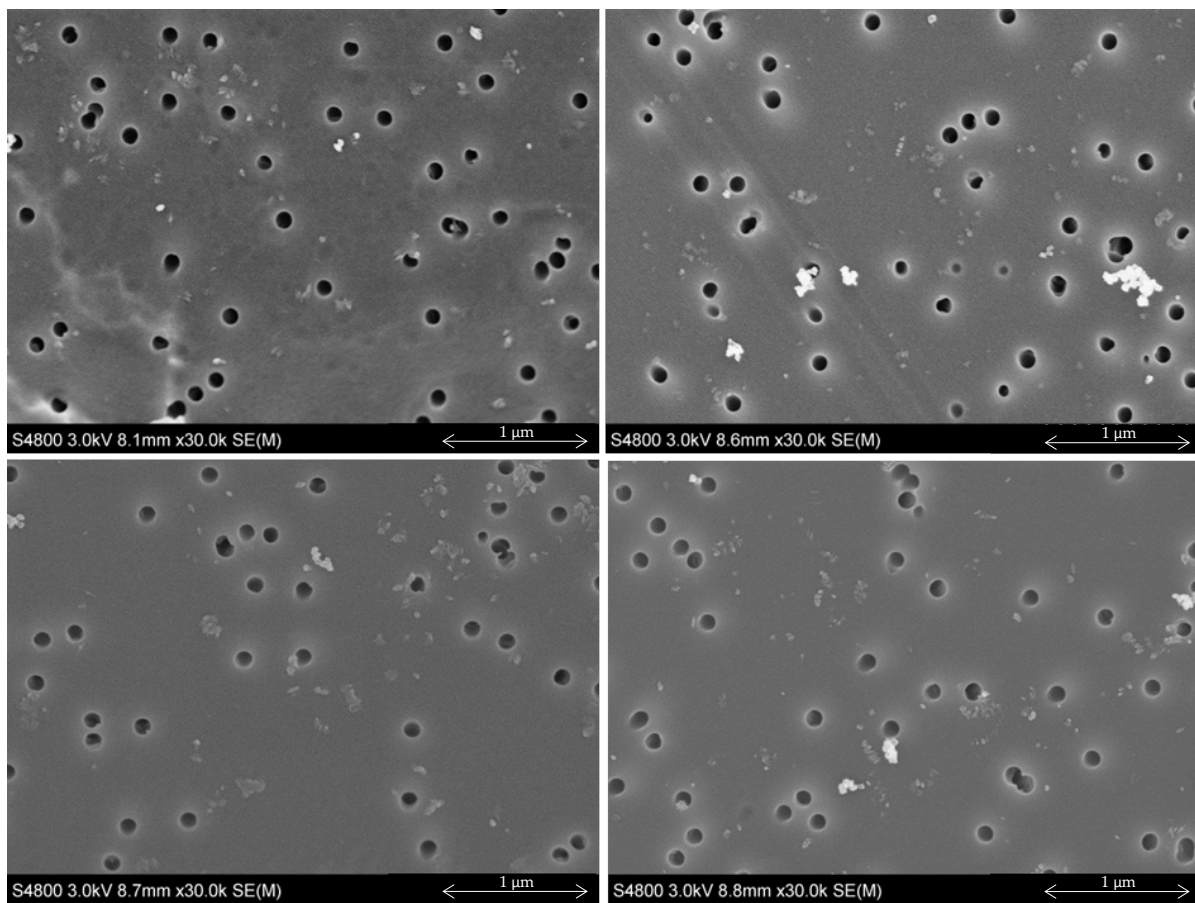
Figur 28. Partikelhalt över tid mätt med två GRIMM instrument.



Figur 29. Partikelhalt över tid mätt med instrumenten Nanoscan och EEPS



Figur 30. Partikelhalt över tid mätt med Nanoscan och EEPS.



Figur 41. Resultat från SEM analys från filter för provtagning på olika avstånd från källan. Skalan anges i nedre högra horn.

Uppe till vänster: 1 meter från källan

Uppe till höger: 2,5 meter från källan

Nere till vänster: 5 meter från källan

Nere till höger: 10 meter från källan

En tolkning av mätningarna med direktvisande instrument vid exponering för dieselavgaser visar att:

- Halten nanopartiklar ökar påtagligt när betongbilarna anländer jämfört med bakgrundshalten då inga diesellastbilar är närvarande (Figur 16–18).
- Den största delen av nanopartiklarna är i storleksordningen mellan 20 och 100 nanometer (Figur 17, 18).
- Enligt mätningarna med Nanoscan är den genomsnittliga partikelstorleken när lastbilarna anländer mellan 57.5 ± 1.8 och 47.5 ± 1.8 (tabell 13-14).
- En mindre ökning av mikropartikelhalten är också mätbar när diesellastbilarna anländer (Figur 19).
- När man jämför nanopartikelhalten (diameter < 100 nm) med partikelhalten mikropartiklar (100 nm – 20 000 nm) är det uppenbart att merparten av partiklarna är nanopartiklar.
- Som tabell 13 och 14 visar, visade mätningarna med Grimm den högsta masshalten medan de mätinstrument som enbart mäter nanopartiklar och mikropartiklar upp till cirka 500 nm visade en betydligt lägre masshalt. Detta innebär att merparten av masshalten beror på förekomst av mikropartiklar, medan mikropartiklarna antalsmässigt endast utgör en liten del av partikelhalten.
- Den beräknade ythalten var högre för mätningarna med Nanoscan och EEPS jämfört med Grimm. Detta beror på att Grimm-instrumentet inte mäter nanopartiklar. Eftersom nanopartiklarna är många till antalet, står de för en större yta jämfört med samma masshalt av större partiklar, se tabell 13 och 14.
- Den ökade exponeringen för masshalt är minimal jämfört med ökningen i partikelhalt. Detta tyder på att dieselavgaserna främst innehåller nanopartiklar, varför mikropartiklarnas masshalt knappast påverkas medan nanopartikelhalten ökar kraftigt. Detta bekräftas av Grimm-mätningar.
- Vid mätning för att studera agglomerering på olika avstånd från källan (1, 2,5, 5 och 10 meter från källan) kan ingen större påverkan på partiklarnas storleksfördelning noteras. Detta bekräftas av filteranalyserna.

SEM-analyserna gör det möjligt att tolka resultaten från mätningarna med direktvisande instrument.

- Olika typer av partiklar syns på filtren, både agglomerat och mindre partiklar som inte syns riktigt lika bra.
- Nästan alla partiklar på filtret som syns bra är agglomerat.
- Kedjeliknande agglomerat har en storlek (längd) på mellan 100 och 400 nanometer (figur 41)
- Agglomeraten består av primärpartiklar med en diameter på cirka 20 nm.
- De partiklar som inte syns lika bra på filtret har också en diameter på cirka 20 nm.
- Det finns ingen påtaglig skillnad i partikelstorleksfördelningen och förekomst av agglomerat i proverna tagna på fyra olika avstånd från källan, 1, 2,5, 5 och 10 meter.

10.2.3.3 Slutsatser

Mätningarna visar att

- Fördelningen av partikelhalten i de olika storleksfraktionerna i nanoområdet är ungefär lika oberoende av avståndet, se Figur 23. Detta kan tyda på att ingen agglomerering skett. Det kan dock också finnas andra förklaringar till resultatet, se avsnitt 12.4.2.
- Två mätningar gjordes för att studera agglomereringen på olika avstånd från källan. Båda mätningarna visar likartad fördelning på olika storleksfraktioner, Figur 24.
- Mätningarna tyder på att halten av nanopartiklar minskar med avstånd från källan, Figur 24, men detta beror sannolikt främst på en utspädningseffekt när avståndet från källan ökar, snarare än att partiklarna agglomererar.
- Mätningarna gjorda med P-trak visar ingen skillnad i partikelhalt mellan mätpunkter nära och en bit ifrån källan.
- Jämförelse av mätresultaten från Nanoscan och EEPS visar samma trender men EEPS-instrumentet verkar visa något lägre halter än Nanoscan. Detta kan bero på att Nanoscan är något känsligare och mer specifik än EEPS.

11 Diskussion

11.1 Svårt att hitta arbetsplatser där nanomaterial hanteras rutinmässigt

Under projektet har vi haft kontakt med många företag för att sondera i vilken utsträckning de använder nanomaterial och om vi kan få mäta halterna av nanopartiklar i luften. Knappt några företag har klarat de kriterier vi hade satt, att nanomaterial ska användas i ordinarie verksamhet och inte enbart i pilotskala eller på laboratorium.

I samråd med referensgruppen har vi försökt komma i kontakt med småföretag som använder nanomaterial, eftersom innovationer ofta börjar i små företag och nanomaterial används bland annat för nya produkter och processer. Vid våra kontakter med småföretag har det visat sig att de i första hand arbetar i pilot- och lab-skala och sällan har kommit in i den kommersiella fasen med hantering av större mängder av nanomaterial.

Flera av de företag som vi varit i kontakt med använder nanomaterial i lösning, vilket innebär att halten luftburna nanopartiklar blir relativt liten eller inte ens mätbar. Vi har valt att inte göra mätningar på arbetsplatser där vi sannolikt inte kunde mäta några förhöjda halter av nanopartiklar.

Vi har besökt fyra arbetsplatser där det förekommer naturligt bildade nanopartiklar i form av svetsrök och dieselavgaser. Svetsning förekommer på många arbetsplatser och att hitta en arbetsplats där vi kunde göra en mätning av nanopartiklar från svetsrök var inte svårt. Det var däremot betydligt svårare att hitta en arbetsplats där vi kunde mäta nanopartiklar från dieselavgaser. Det beror bland annat på att källan till nanopartiklarna (dieselfordonen) förflyttas. Det är därför svårt att genomföra en mätning och speciellt om anställdas exponering är i fokus för mätningen. Dessutom har dieselfordon på en del arbetsplatser bytts ut mot andra typer av fordon som inte drivs med diesel.

En slutsats är att nanopartiklar håller på att introduceras i svensk industri, men att många arbetsplatser fortfarande håller på med utvecklingsarbete och pilotstudier. En del, speciellt de

större industrierna, är måna om att de nanomaterial som hanteras inte ska kontaminera och tillämpar dessutom försiktighetsprincipen vid arbete med nanomaterial vilket innebär att nanomaterial hanteras slutet och ofta i lösning, vilket minskar risken för att nanopartiklar sprids till luften och arbetsmiljön.

En slutsats är att industriell användning av nanomaterial har börjat men är ännu begränsad. Sannolikt kommer användning att öka. En grupp av företag som speciellt bör uppmärksammas är små och medelstora företag. Innovativa företag som utvecklar ny teknik behöver ha tillgång till god kunskap om hur eventuella risker med nanomaterial ska hållas under kontroll och hur försiktighetsprincipen ska tillämpas. Många av speciellt de små företagen har inte själva denna kunskap.

11.2 Naturligt bildade nanopartiklar

De naturligt bildade nanopartiklarna finns fortfarande på många arbetsplatser och de har funnits i arbetslivet under lång tid. Sannolikt har dock halterna minskat något över tid, eftersom åtgärder vidtagits för att minska halterna av luftföroreningar. Det har genomförts ett stort antal epidemiologiska studier för att kartlägga vilka effekter dessa luftföroreningar har. Studierna gör inte (och kan inte göra) någon skillnad på de naturligt bildade nanopartiklarna och andra luftföroreningar som bildas och förekommer i luften tillsammans med nanopartiklarna. Att vi idag vet att t.ex. svetsrök och dieselavgaser innehåller nanopartiklar har inte ökat hälsoriskerna vid exponering för svetsrök och dieselavgaser. De befintliga epidemiologiska studierna innefattar hälsoeffekter av nanopartiklar.

11.3 Jämförelser med gränsvärden

När gränsvärden för nanomaterial diskuteras, ligger fokus vanligen på tillverkade nanomaterial, inte nanopartiklar som bildas, t ex vid svetsning eller förbränning av diesel.

De få rekommenderade gränsvärden som finns för nanomaterial gäller antingen för masshalt eller för partikelhalt. Det mått som ofta diskuteras som mest relevant ur hälsosynpunkt är ythalt.

Användning av gränsvärden i riskbedömning bygger på att det finns kvalitetssäkrade metoder för att mäta exponeringen för nanopartiklar och att det som mäts har relevans för hälsoeffekterna. Idag finns ingen gemensam syn på vad som ska mätas (antal, massa eller yta) och hur mätningen ska göras (exempelvis med filter för senare analys på laboratorier eller direktvisande instrument).

När nanomaterial börjar användas på arbetsplatser, måste man trots bristen på gränsvärden ändå göra en riskbedömning och vidta åtgärder som bedöms eliminera förekommande risker vid arbete med nanomaterial. I det arbetet är det rimligt att tillämpa försiktighetsprincipen. Som en riktlinje kan man då använda sig av de rekommenderade gränsvärdens som tagits fram i olika länder.

För naturligt bildade nanopartiklar exempelvis i svetsrök eller dieselavgaser, kan det vara klokt att bredda perspektivet till att innefatta riskbedömning av andra ämnen än enbart nanopartiklar. Exempelvis kan riskerna med svetsrök bedömas efter mätning av dammhalten (masshalt av partiklar) samt analys av vissa ämnen som kan förekomma i svetsrök och som utgör särskilda risker, exempelvis mangan och krom(VI) som båda är ämnen med låga gränsvärden som ibland

överskrids vid svetsning. Även zinkhalten kan vara intressant att mäta. Dessutom kan man behöva kontrollera förekomsten av gaser som kan bildas, exempelvis ozon och kvävedioxid.

För dieselavgaser förekommer gaser (främst kvävedioxid men även kolmonoxid) som används som en indikator på förekomst av dieselavgaser och som har gränsvärden.

För både dieselavgaser och svetsrök finns ett stort antal epidemiologiska studier som har undersökt hälsoeffekter i relation till exponering. Oavsett hur exponeringen mäts, kan man räkna med att exponeringen har innefattat även exponering för nanopartiklar eftersom dessa förekommer i en blandning tillsammans med andra typer av luftföroreningar i både svetsrök och dieselavgaser. Det innebär att en riskbedömning bör kunna baseras på mätning av andra ämnen som förekommer i svetsrök respektive dieselavgaser och en noggrann mätning av exponering för nanopartiklarna är inte nödvändig för att bedöma risken.

11.4 Om nyttan med att mäta förekomst av nanopartiklar

I avsnitt 6 diskuterades vad mätningar av nanopartiklar kan användas till. I detta projekt har mätningar gjorts på en arbetsplats där tillverkade nanopartiklar, kolloidal kiseldioxid, hanteras. Dessa mätningar visar att de förekommande halterna är låga och väl underskrider gällande gränsvärden för respektive ämne. De låga halterna beror främst på att den kolloidala kiselnen hanteras i slurry och i slutna system, vilket innebär att spridningen till arbetsmiljön blir begränsad. Mätningarna bekräftar att de åtgärder som vidtagits fungerar bra.

De uppmätta halterna har jämförts med gällande gränsvärdena för respektive ämnen men också föreslagna gränsvärden för tillverkade nanopartiklar. För kolloidal kiseldioxid saknas fortfarande förslag till gränsvärde. Jämförelse med gränsvärdet för damm och tillämpning av försiktighetsprincipen tyder på att halterna på den arbetsplats där vi gjort mätningarna med god marginal underskrider gränsvärdet.

Vid de fem mätningar som gjorts, har vi kunnat:

- Göra en riskbedömning genom att kontrollera partikelhalten av nanopartiklar och jämföra med bakgrunden. Ökningen på grund av förekommande nanopartikelkällor var liten och bedömningen är att de uppmätta halterna nanopartiklar ligger under de nivåer som kan förväntas påverka hälsan.
- Halterna har varit låga och det har därför varken funnits behov av eller varit möjligt att kartlägga eventuella läckage av nanomaterial eller spridning av nanomaterial.

För att kunna tolka mätningarna har jämförelser med bakgrundshalten av partiklar i olika storleksintervall varit av stor betydelse.

11.5 Mätmetoder och mätstrategier

11.5.1 Om mätmetoder

Som framgått av beskrivningen av de olika mätmetoderna ovan, finns det inga standardiserade mätmetoder för att mäta nanopartiklar. Bristen på standardisering innefattar att det saknas konsensus om:

- Vilken parameter som bör mätas och som bäst speglar nanopartiklarnas hälsoeffekter; masshalt, partikelhalt (antalshalt) eller ythalt.
- Vilken mätmetod som bör användas. Både direktvisande instrument och filterprovtagning används och båda dessa metoder har såväl styrkor som svagheter.

De **direktvisande instrumenten** bygger på olika principer och mätresultaten varierar därför beroende på vilket resultat som använts. Dessutom använder de flesta instrument olika antaganden för att kunna beräkna halterna. Exempel på antaganden är:

- Att partiklarna är sfäriska.
- Att partiklarna har en viss densitet som används för att kunna beräkna masshalten.

Oavsett om de halter som instrumenten anger inte är "de sanna halterna" ger många av de direktvisande instrumenten tillräckligt tillförlitliga mätresultat för att man ska kunna dra slutsatser om var halterna är högst respektive lägst och för att kunna jämföra uppmätta halter med bakgrundshalterna.

Provtagning på filter för analys på laboratorium har också sina klara begränsningar, exempelvis:

- Om filterhållaren inte är antistatisk, kan elektrostatiske krafter göra att antalet partiklar underskattas eller överskattas.
- Om filtren analyseras med SEM (svepelektronmikroskopi) kan en stor del av partiklarna finnas i porerna och inte på filterytan. Antalet partiklar kan därmed underskattas.
- Nanopartiklar agglomererar i större eller mindre utsträckning. Det är svårt (går knappast) att avgöra om agglomerering skett i luften eller på filtret, under provtagning eller efter transport och förvaring av filtret.
- Mängden prov på filtret blir vanligtvis alltför liten för att kunna bestämma partiklarnas vikt genom vägning eller deras kemiska sammansättning med vanliga kemiska analysmetoder. De analysmetoder som finns (ICP-MS för analys av alla partiklar på filtren och EDS för analys av en utvald del av filterytan) kan inte skilja på nanopartiklar och andra partiklar och EDS kan inte skilja på partiklar på filtret respektive själva filtret.
- Det är svårt vid provtagningen att få optimalt antal partiklar på filtret för att kunna analysera filtret med SEM-analys. Om antalet partiklar är för stort, blir det svårt att räkna partiklarna och om det är för litet, blir det många fält där det inte finns några partiklar alls. Delvis kan detta förebyggas genom att först kontrollera hur hög halten är med ett direktvisande instrument och därefter anpassa provtagningstiden så att antalet partiklar per ytenhet blir lagom stort för en bra analys). En annan möjlighet är att om antalet partiklar är litet, använda sig av en metod som kallas "dark-field-microscopy". Med denna metod beräknas antalet partiklar på filtret genom att man räknar hur många fält som saknar partiklar (De Backer et al., 2015).

En fördel med SEM-analyser är att de kan användas för att studera nanopartiklarnas morfologi (form) vilket kan utnyttjas för att identifiera förekomst av nanopartiklar och andra typer av partiklar.

En slutsats, utgående från de osäkerheter som finns med SEM-analyserna, är att det i dagsläget är svårt att använda SEM-analyser vid mätning av nanopartiklar i arbetsmiljöer eftersom dessa analyser är behäftade med stora osäkerheter.

11.5.2 Om att mäta partiklar som innehåller agglomerat och aggregat

Vid de mätningar som gjorts har både filterprovtagning och direktvisande instrument använts för att mäta halten partiklar och förekomst av agglomerat. Det är intressant att diskutera om dessa mätmetoder ger resultat som är jämförbara.

En granskning av de filteranalyser som gjorts (resultat från SEM analys i avsnitt 10) tyder på att partiklarna framför allt består av agglomerat och aggregat av nanopartiklar med en diameter som är betydligt större, ofta flera hundra nm.

En granskning av mätresultaten från mätningar med direktvisande instrument visar att de partiklar som finns i högst halt (antal) är partiklar med en diameter mellan 25 och 50 nm.

Mätningarna med filter och direktvisande instrument verkar inte stämma överens. Det verkar som om partikelstorlekarna på filtret är högre än de direktvisande instrumenten visar eftersom merparten av nanopartiklarna verkar vara agglomererade.

Det finns många frågor som kan diskuteras utgående från detta resultat:

- Är detta resultat korrekt eller är det bara en slumpmässig avvikelse vid några av mätningarna utan någon koppling till de reella halterna.
- Ger de direktvisande instrumenten en uppskattning av summan av fria och agglomererade nanopartiklar?
- Kan det vara så att agglomereringen/bildning av aggregat inte sker i luften utan istället på filtret? I så fall mäter de direktvisande instrumenten "rätt", medan filtret ger en överskattning av agglomereringen/bildningen av aggregat.
- Kan det vara så att de direktvisande instrumenten mäter partiklarna som ingår i agglomeraten/aggregaten och inte hela agglomeraten/aggregaten?
- Kan det vara så att de fria nanopartiklar som finns i stor utsträckning ansamlas inuti porerna och inte på filtrens yta? Tidigare forskning har visat att nanopartiklar ansamlas i porerna (Cyrus et al., 2010).

11.5.3 Agglomereringens betydelse

Agglomerering och bildning av aggregat diskuteras ofta i samband med nanopartiklar. En viktig fråga som behöver klargöras är vilken betydelse bildning av agglomerat och aggregat har för hälsoriskerna med nanopartiklar.

Om hälsoeffekterna främst beror på reaktionen på partiklarnas yta, är det sannolikt att bildning av agglomerat och aggregat inte förändrar hälsoeffekterna jämfört med om nanopartiklarna

förekommit i fri form. Ytan är i stort sett lika stor om partiklarna förekommer som agglomerat eller aggregat eller i fri form. Möjligen kan ytans aktivitet förändras, om en större del av ytan blir mer svåråtkomlig.

Om hälsoeffekterna istället beror på att partiklarna är så små att de kan passera blod-hjärnbarriären (se avsnitt 4.1) kan bildningen av agglomerat och aggregat ha större betydelse. Agglomerat är lösare sammanfogade och sannolikt kan nanopartiklar frigöras från agglomeraten. Sannolikt frigörs inte lika mycket nanopartiklar från aggregat eftersom partiklarna är starkare bundna till varandra. Det kan dock vara svårt att avgöra om en ansamling nanopartiklar är hårt eller löst bundna till varandra.

För att fullt ut förstå vilken betydelse agglomerering och bildning av aggregat har för hälsoeffekterna med nanopartiklar krävs mer forskning. Det är dessutom möjligt att betydelsen för hälsoeffekterna varierar, beroende på vilket ämne nanopartiklarna består av.

11.6 Om nanomaterial på arbetsplatser

Nanopartiklar som bildas i olika processer, exempelvis svetsrök och dieselavgaser eller som ingår i produkter som använts under lång tid, exempelvis kimrök, har funnits under lång tid på arbetsplatserna. Hälsoriskerna med dessa nanomaterial och nanopartiklar ingår vanligtvis som en integrerad del i de epidemiologiska studier som gjorts, dock utan att exponeringen för nanopartiklar har mätts. Bristen på mätningar innebär dock inte att nanopartiklarna inte har funnits, enbart att förekomsten inte har mätts. Förekomsten av nanopartiklar (inklusive partiklar upp till storleksordningen 1 µm) kan dock förklara en del av de hälsoeffekter som påvisats i allt fler studier under de senaste decennierna, inflammatoriska reaktioner efter inandning av partiklar och ökad risk för hjärt- kärlsjuklighet.

Tillverkade nanopartiklar har under det senaste decenniet börjat användas i all större omfattning i olika industriella applikationer. I nyhetsflödet kommer ständigt nyheter om nya användningsområden för olika typer av nanomaterial. Trots detta, har det i detta projekt varit svårt att hitta arbetsplatser där nanomaterial hanteras. Många av de arbetsplatser vi kommit i kontakt med har endast hanterat nanomaterial i laboratorie- eller pilotskala. När nanomaterial hanteras, är det av tekniska skäl dessutom vanligtvis viktigt att hålla nanomaterialet så fritt från föroreningar som möjligt. Därför hanteras det ofta inkapslat och i slurry. Ur arbetsmiljösynpunkt är detta en fördel, eftersom dessa åtgärder också minskar spridningen av nanopartiklar till arbetsmiljön.

Större industriföretag har börjat använda nanomaterial. De intervjuer vi har gjort med flera sådana företag tyder dock på att nanomaterial vanligtvis hanteras inkapslat och i slurry (av skäl som beskrivits ovan), varför exponeringen för nanopartiklar i arbetsmiljön blir begränsad. Det är ändå viktigt att ha kontroll på hur nanomaterial hanteras och eventuella haverier och tillfälliga utsläpp, eftersom de kan leda till mycket kraftig exponering.

Det finns mindre företag som arbetar med innovationer och utveckling där tillverkade nanomaterial ingår. Ofta används nanomaterial endast i liten skala, men på sikt kan detta leda till industriella tillämpningar. För att dessa nya användningsområden inte ska skapa arbetsmiljöproblem, är det viktigt att dessa företag beaktar de arbetsmiljörisiker som kan finnas och vidtar åtgärder för att minimera exponeringen.

12 Forskningsbehov

Som framgår av denna rapport, finns det många frågetecken när det gäller risker med nanomaterial i arbetsmiljön och hur dessa risker ska bedömas. Den övergripande frågan är vilka hälsorisker kan förekomma vid exponering för olika typer av nanomaterial.

Några av frågetecknen med koppling till temat för denna rapport som kräver forskningsinsatser är:

- Vilka mått på exponeringen är mest relevanta för att spegla hälsoriskerna? Kan det vara så att beroende på vilket nanomaterial det handlar om, kan måttet variera (exempelvis partikelhalt för fiberformiga nanomaterial men ythalt för nanomaterial där hälsoriskerna främst beror på ytans reaktivitet eller antalet partiklar under en viss storlek om dessa partiklar är så små att de kan passera blod- hjärnbarriären eller placentabarriären).
- Vilken betydelse har agglomerering för hälsorisker med nanomaterial? Är det skillnad på hälsoriskerna beroende på om nanopartiklarna är agglomererade (dvs. löst bundna till varandra) eller aggregerade (hårt bundna)?
- Hur väl speglar olika mätmetoder graden av agglomerering? Kan agglomerering ske på filterytan? Kan en stor andel av de fria nanopartiklarna fastna inuti porerna så att de inte är synliga på filterytan (vilket innebär att förekomsten av fria nanopartiklar underskattas)?
- Vilka mätinstrument mäter nanopartiklar mest tillförlitligt? Detta är svårt att utvärdera eftersom det inte finns någon "golden standard" för mätning av nanopartiklar att jämföra emot.

13 Referenser

- Adachi, K., Yamada, N., Yoshida, Y., and Yamamoto, O. (2013). Subchronic exposure of titanium dioxide nanoparticles to hairless rat skin. *Experimental dermatology* **22**, 278-283.
- AFS (2014:43). Kemiska arbetsmiljörisker. *Arbetsmiljöverket*.
- AFS (2015:7). Hygieniska gränsvärden AFS 2015:7. *Arbetsmiljöverket*.
- Arbetsmiljölagen *SFS 1977:1160*.
- Asbach, C., Fissan, H., Stahlmecke, B., Kuhlbusch, T., and Pui, D. (2009a). Conceptual limitations and extensions of lung-deposited Nanoparticle Surface Area Monitor (NSAM). *Journal of Nanoparticle Research* **11**, 101-109.
- Asbach, C., Kaminski, H., Fissan, H., Monz, C., Dahmann, D., Mülhopt, S., Paur, H. R., Kiesling, H. J., Herrmann, F., and Voetz, M. (2009b). Comparison of four mobility particle sizers with different time resolution for stationary exposure measurements. *Journal of Nanoparticle Research* **11**, 1593.
- Asbach, C., Kaminski, H., Von Barany, D., Kuhlbusch, T. A., Monz, C., Dziurawitz, N., Pelzer, J., Vossen, K., Berlin, K., and Dietrich, S. (2012). Comparability of portable nanoparticle exposure monitors. *Annals of occupational hygiene* **56**, 606-621.
- Bang, J. J., Trillo, E. A., and Murr, L. E. (2003). Utilization of selected area electron diffraction patterns for characterization of air submicron particulate matter collected by a thermophoretic precipitator. *Journal of the Air & Waste Management Association* **53**, 227-236.
- Baron Miriam, G. D., Lotz Gabriele, Packroff Rolf, Rouw Aart, Wolf Torsten,, Martorana Brunetto, McShane Heather, H. W., Koponen Ismo Kalevi, KarlssonRune, and Matthew, B.

- (2015). NanoValid. Safe handling of nano materials and other advanced materials at workplaces. *BAUA*.
- Borm, P. J., Robbins, D., Haubold, S., Kuhlbusch, T., Fissan, H., Donaldson, K., Schins, R., Stone, V., Kreyling, W., and Lademann, J. (2006). The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC. *Particle and fibre toxicology* **3**, 11.
- Braakhuis, H. M., Gosens, I., Krystek, P., Boere, J. A., Cassee, F. R., Fokkens, P. H., Post, J. A., van Loveren, H., and Park, M. V. (2014). Particle size dependent deposition and pulmonary inflammation after short-term inhalation of silver nanoparticles. *Particle and fibre toxicology* **11**, 1.
- Breuer, D. (2012). Analytical Performance Issues: Flow Resistance of Samplers for Personal Monitoring in Work Areas and Requirements for Sampling Pump Performance. *Journal of occupational and environmental hygiene* **9**, D25-D32.
- Brouwer, D. H., Gijbbers, J. H., and Lurvink, M. W. (2004). Personal exposure to ultrafine particles in the workplace: exploring sampling techniques and strategies. *Annals of Occupational Hygiene* **48**, 439-453.
- Bruinink, A., Wang, J., and Wick, P. (2015). Effect of particle agglomeration in nanotoxicology. *Archives of toxicology* **89**, 659-675.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., and Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc* **60**, 309-319.
- Campagnolo, L., Massimiani, M., Palmieri, G., Bernardini, R., Sacchetti, C., Bergamaschi, A., Vecchione, L., Magrini, A., Bottini, M., and Pietroiusti, A. (2013). Biodistribution and toxicity of pegylated single wall carbon nanotubes in pregnant mice. *Part Fibre Toxicol* **10**, 21.
- Cao, Y., Li, J., Liu, F., Li, X., Jiang, Q., Cheng, S., and Gu, Y. (2016). Consideration of interaction between nanoparticles and food components for the safety assessment of nanoparticles following oral exposure: A review. *Environ Toxicol Pharmacol* **46**, 206-210.
- Cherrie, J. W., Semple, S., Christopher, Y., Saleem, A., Hughson, G. W., and Philips, A. (2006). How important is inadvertent ingestion of hazardous substances at work? *Annals of Occupational Hygiene* **50**, 693-704.
- Choi, H. S., Ashitate, Y., Lee, J. H., Kim, S. H., Matsui, A., Insin, N., Bawendi, M. G., Semmler-Behnke, M., Frangioni, J. V., and Tsuda, A. (2010). Rapid translocation of nanoparticles from the lung airspaces to the body. *Nat Biotechnol* **28**, 1300-3.
- Christensson, B. A., Ann-Beth; Reinholdsson, Per; Ydrefors, Lisa (2014). Åtgärder för säker hantering av nanopartiklar och nanofibrer vid kompositstillverkning. *IVL-rapport* **2014**.
- Chung, M. C., Kim, M. S., Sung, G. S., Kim, S. M., and Lee, J. W. (2014). Comparison study on characteristics of nano-sized particle number distribution by using condensation particle counter calibrated with spray and soot type particle generation methods. *International Journal of Automotive Technology* **15**, 877-884.
- Cullen, R. T., Tran, C. L., Buchanan, D., Davis, J. M., Searl, A., Jones, A. D., and Donaldson, K. (2000). Inhalation of poorly soluble particles. I. Differences in inflammatory response and clearance during exposure. *Inhal Toxicol* **12**, 1089-111.
- Cyrs, W. D., Boysen, D. A., Casuccio, G., Lersch, T., and Peters, T. M. (2010). Nanoparticle collection efficiency of capillary pore membrane filters. *Journal of Aerosol Science* **41**, 655-664.
- De Backer, A., Martinez, G. T., MacArthur, K. E., Jones, L., Beche, A., Nellist, P. D., and Van Aert, S. (2015). Dose limited reliability of quantitative annular dark field scanning transmission electron microscopy for nano-particle atom-counting. *Ultramicroscopy* **151**, 56-61.
- El Badawy, A. M., Silva, R. G., Morris, B., Scheckel, K. G., Suidan, M. T., and Tolaymat, T. M. (2010). Surface charge-dependent toxicity of silver nanoparticles. *Environmental science & technology* **45**, 283-287.

- Elder, A., Vidyasagar, S., and DeLouise, L. (2009). Physicochemical factors that affect metal and metal oxide nanoparticle passage across epithelial barriers. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology* **1**, 434-450.
- EU (1998). Rådets direktiv 98/24/EG av den 7 april 1998 om skydd av arbetstagares hälsa och säkerhet mot risker som har samband med kemiska agenser i arbetet.
- Fadeel, B. (2017). Nano på gott och ont: möjligheter och risker med nanoteknologi. . *Läkartidningen* **2017;114:EIAA**
- Filon, F. L., Mauro, M., Adami, G., Bovenzi, M., and Crosera, M. (2015). Nanoparticles skin absorption: New aspects for a safety profile evaluation. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **72**, 310-322.
- Fleming, J. S., Halson, P., Conway, J., Moore, E., Nassim, M. A., Hashish, A. H., Bailey, A. G., Holgate, S. T., and Martonen, T. B. (1996). Three-dimensional description of pulmonary deposition of inhaled aerosol using data from multimodality imaging. *Journal of Nuclear Medicine* **37**, 873-877.
- Gaiser, B. K., Fernandes, T. F., Jepson, M., Lead, J. R., Tyler, C. R., and Stone, V. (2009). Assessing exposure, uptake and toxicity of silver and cerium dioxide nanoparticles from contaminated environments. *Environmental Health* **8**, 1.
- Gavelin, F. (2006). Krom och mangan vid svetsning - exponering och behov av åtgärder. *IVL-rapport*, 58.
- Grosse, Y., Loomis, D., Guyton, K. Z., Lauby-Secretan, B., El Ghissassi, F., Bouvard, V., Benbrahim-Tallaa, L., Guha, N., Scoccianti, C., Mattock, H., and Straif, K. (2014). Carcinogenicity of fluoro-edenite, silicon carbide fibres and whiskers, and carbon nanotubes. *Lancet Oncol* **15**, 1427-8.
- Hassellöv, M., Readman, J. W., Ranville, J. F., and Tiede, K. (2008). Nanoparticle analysis and characterization methodologies in environmental risk assessment of engineered nanoparticles. *Ecotoxicology* **17**, 344-361.
- Heitbrink, W. A., Lo, L.-M., and Dunn, K. H. (2014). Exposure Controls for Nanomaterials at Three Manufacturing Sites. *Journal of occupational and environmental hygiene*, 00-00.
- Hennen, L. (2010). NanoSafety–Risk Governance of Manufactured Nanoparticles.
- Hoet, P. H., Brüske-Hohlfeld, I., and Salata, O. V. (2004). Nanoparticles–known and unknown health risks. *Journal of nanobiotechnology* **2**, 12.
- Hofmann, W. (2011). Modelling inhaled particle deposition in the human lung—A review. *Journal of Aerosol Science* **42**, 693-724.
- Huang, S.-H., Chen, C.-W., Kuo, Y.-M., Lai, C.-Y., McKay, R., and Chen, C.-C. (2013). Factors affecting filter penetration and quality factor of particulate respirators. *Aerosol and Air Quality Research* **13**, 162-171.
- Institute, B. S. (2007). "Nanotechnologies Part 2: Guide to Safe handling and disposal of manufactured nanomaterials.."
- Jani, P., HALBERT, G. W., LANGRIDGE, J., and FLORENCE, A. T. (1990). Nanoparticle uptake by the rat gastrointestinal mucosa: quantitation and particle size dependency. *Journal of pharmacy and pharmacology* **42**, 821-826.
- Johnston, H. J., Hutchison, G. R., Christensen, F. M., Peters, S., Hankin, S., and Stone, V. (2009). Identification of the mechanisms that drive the toxicity of TiO₂ particulates: the contribution of physicochemical characteristics. *Particle and Fibre Toxicology* **6**, 1.
- Kagan, V. E., Kapralov, A. A., St Croix, C. M., Watkins, S. C., Kisin, E. R., Kotchey, G. P., Balasubramanian, K., Vlasova, I., Yu, J., Kim, K., Seo, W., Mallampalli, R. K., Star, A., and Shvedova, A. A. (2014). Lung macrophages "digest" carbon nanotubes using a superoxide/peroxynitrite oxidative pathway. *ACS Nano* **8**, 5610-21.
- Kagan, V. E., Konduru, N. V., Feng, W., Allen, B. L., Conroy, J., Volkov, Y., Vlasova, I., Belikova, N. A., Yanamala, N., Kapralov, A., Tyurina, Y. Y., Shi, J., Kisin, E. R., Murray, A. R., Franks, J., Stolz, D., Gou, P., Klein-Seetharaman, J., Fadeel, B., Star, A., and Shvedova, A. A. (2010). Carbon

- nanotubes degraded by neutrophil myeloperoxidase induce less pulmonary inflammation. *Nat Nanotechnol* **5**, 354-9.
- Kaminski, H., Kuhlbusch, T. A., Rath, S., Götz, U., Sprenger, M., Wels, D., Polloczek, J., Bachmann, V., Dziurawitz, N., and Kiesling, H.-J. (2013). Comparability of mobility particle sizers and diffusion chargers. *Journal of Aerosol Science* **57**, 156-178.
- Kemikalieinspektionen, K. (2015). Förslag om utökad anmälningsplikt för nanomaterial. Rapport från ett regeringsuppdrag. **Rapport 10/15**
- Kermanizadeh, A., Balharry, D., Wallin, H., Loft, S., and Moller, P. (2015). Nanomaterial translocation--the biokinetics, tissue accumulation, toxicity and fate of materials in secondary organs--a review. *Crit Rev Toxicol* **45**, 837-72.
- Kreuter, J., Shamenkov, D., Petrov, V., Ramge, P., Cychutek, K., Koch-Brandt, C., and Alyautdin, R. (2002). Apolipoprotein-mediated transport of nanoparticle-bound drugs across the blood-brain barrier. *J Drug Target* **10**, 317-25.
- Ku, B. K., and Maynard, A. D. (2005). Comparing aerosol surface-area measurements of monodisperse ultrafine silver agglomerates by mobility analysis, transmission electron microscopy and diffusion charging. *Journal of Aerosol Science* **36**, 1108-1124.
- Kuempel, E. D., Jaurand, M.-C., Møller, P., Morimoto, Y., Kobayashi, N., Pinkerton, K. E., Sargent, L. M., Vermeulen, R. C. H., Fubini, B., and Kane, A. B. (2017). Evaluating the mechanistic evidence and key data gaps in assessing the potential carcinogenicity of carbon nanotubes and nanofibers in humans. *Critical Reviews in Toxicology* **47**, 1-58.
- Kuhlbusch, T., Asbach, C., Fissan, H., Göhler, D., and Stintz, M. (2011). Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: a review. *Part Fibre Toxicol* **8**, 22.
- Kuhlbusch, T., Neumann, S., and Fissan, H. (2004). Number size distribution, mass concentration, and particle composition of PM1, PM2.5, and PM10 in bag filling areas of carbon black production. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* **1**, 660-671.
- Leskinen, J., Joutsensaari, J., Lyyränen, J., Koivisto, J., Ruusunen, J., Järvelä, M., Tuomi, T., Hämeri, K., Auvinen, A., and Jokiniemi, J. (2012). Comparison of nanoparticle measurement instruments for occupational health applications. *Journal of Nanoparticle Research* **14**, 1-16.
- Levin, M., Gudmundsson, A., Pagels, J., Fierz, M., Møhlhave, K., Löndahl, J., Jensen, K., and Koponen, I. (2015). Limitations in the use of unipolar charging for electrical mobility sizing instruments: A study of the fast mobility particle sizer. *Aerosol Science and Technology* **49**, 556-565.
- Levin, M. G., Anders; Pagels, Joakim; Rissler, Jenny; Jensen, Keld A.;, and Möhlhave, K. K., Ismo (2014). Comparison of direct reading instruments for Particle Measurements. *Abstract from GAEF Aerosol Technology 2014, Karlsruhe, Germany*.
- Li, R., Wang, X., Ji, Z., Sun, B., Zhang, H., Chang, C. H., Lin, S., Meng, H., Liao, Y. P., Wang, M., Li, Z., Hwang, A. A., Song, T. B., Xu, R., Yang, Y., Zink, J. I., Nel, A. E., and Xia, T. (2013). Surface charge and cellular processing of covalently functionalized multiwall carbon nanotubes determine pulmonary toxicity. *ACS Nano* **7**, 2352-68.
- Lidén, G. (2011). The European Commission Tries to Define Nanomaterials. *The Annals of Occupational Hygiene* **55**, 1-5.
- Lin, P.-C., Lin, S., Wang, P. C., and Sridhar, R. (2014). Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials. *Biotechnology advances* **32**, 711-726.
- Linsinger T, Roebben G, Gilliland D, Calzolari L, Rossi F, Gibson N, and Klein C (2012). Requirements on measurements for the implementations of the European Commission definition of the term "nanomaterial". (I. f. r. m. a. m. Joint Research Centre, ed.).
- Lockman PR, M. J., Geldenhuys WJ, Allen DD. (2004). Cation transport specificity at the blood-brain barrier. *Neurochem Res* **29**, 6.
- Lodge Jr, J. P. (1988). "Methods of air sampling and analysis," CRC Press.

- Ludvigsson, L., Isaxon, C., Nilsson, P. T., Tinnerberg, H., Messing, M. E., Rissler, J., Skaug, V., Gudmundsson, A., Bohgard, M., and Hedmer, M. (2016). Carbon Nanotube Emissions from Arc Discharge Production: Classification of Particle Types with Electron Microscopy and Comparison with Direct Reading Techniques. *Annals of Occupational Hygiene* **60**, 493-512.
- Mahler, G. J., Esch, M. B., Tako, E., Southard, T. L., Archer, S. D., Glahn, R. P., and Shuler, M. L. (2012). Oral exposure to polystyrene nanoparticles affects iron absorption. **7**, 264.
- Maynard, A., and Pui, D. Y. H. (2007). Nanoparticles and Occupational Health.
- Maynard, A. D. (2006). Nanotechnology: assessing the risks. *Nano Today* **1**, 22-33.
- Maynard, A. D. (2011). Don't define nanomaterials. *Nature* **475**, 31.
- Methner, M., Beaucham, C., Crawford, C., Hodson, L., and Geraci, C. (2012). Field application of the nanoparticle emission assessment technique (NEAT): task-based air monitoring during the processing of engineered nanomaterials (ENM) at four facilities. *Journal of occupational and environmental hygiene* **9**, 543-555.
- Methner, M., Hodson, L., and Geraci, C. (2010). Nanoparticle emission assessment technique (NEAT) for the identification and measurement of potential inhalation exposure to engineered nanomaterials—Part A. *Journal of occupational and environmental hygiene* **7**, 127-132.
- Monteiro-Riviere, N. A. (1996). Anatomical factors affecting barrier function. *Dermatotoxicology* **5**, 3-17.
- Morrow, P. (1998). Possible mechanisms to explain dust overloading of the lungs. *Fundam Appl Toxicol.* **10**, 16.
- Nel, A., Xia, T., Mädler, L., and Li, N. (2006). Toxic potential of materials at the nanolevel. *science* **311**, 622-627.
- Nel, A. E., Madler, L., Velegol, D., Xia, T., Hoek, E. M., Somasundaran, P., Klaessig, F., Castranova, V., and Thompson, M. (2009). Understanding biophysicochemical interactions at the nano-bio interface. *Nat Mater* **8**, 543-57.
- Ng, M. G., Davis, A., van Tongeren, M., Cowie, H., and Semple, S. (2016). Inadvertent ingestion exposure: hand-and object-to-mouth behavior among workers. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology* **26**, 9-16.
- NIOSH (2007). Progress Toward Safe Nanotechnology in Workplace.
- A report from the NIOSH Nanotechnology Research Center. *DHHS (NIOSH) Publication 2007-123*, 199.
- NIOSH (2013). Occupational Exposure to Carbon Nanotubes and Nanofibers, Current Intelligence Bulletin 65, Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health.
- NIOSH (2016). NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition.
- Oberdörster, G., Ferin, J., and Lehnert, B. E. (1994). Correlation between particle size, in vivo particle persistence, and lung injury. *Environmental health perspectives* **102**, 173.
- Oberdörster, G., Finkelstein, J., Johnston, C., Gelein, R., Cox, C., Baggs, R., and Elder, A. (2000). Acute pulmonary effects of ultrafine particles in rats and mice. *Research report (Health Effects Institute)*, 5-74; disc. 75-86.
- Oberdörster, G., Maynard, A., Donaldson, K., Castranova, V., Fitzpatrick, J., Ausman, K., Carter, J., Karn, B., Kreyling, W., and Lai, D. (2005a). Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy. *Particle and Fibre toxicology* **2**, 8.
- Oberdörster, G., Oberdörster, E., and Oberdörster, J. (2005b). Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environ Health Perspect* **113**: 823–839.

- Oberdörster, G., Sharp, Z., Atudorei, V., Elder, A., Gelein, R., Kreyling, W., and Cox, C. (2004). Translocation of inhaled ultrafine particles to the brain. *Inhalation toxicology* **16**, 437-445.
- Palchoudhury, S., Baalousha, M., and Lead, J. R. (2015). Chapter 5 - Methods for Measuring Concentration (Mass, Surface Area and Number) of Nanomaterials. In "Frontiers of Nanoscience" (M. Baalousha and J. R. Lead, eds.), Vol. 8, pp. 153-181. Elsevier.
- Pauluhn, J. (2010). Multi-walled carbon nanotubes (Baytubes): approach for derivation of occupational exposure limit. *Regul Toxicol Pharmacol* **57**, 78-89.
- Pauluhn, J. (2011). Poorly soluble particulates: searching for a unifying denominator of nanoparticles and fine particles for DNEL estimation. *Toxicology* **279**, 176-188.
- Perelshtein, I., Lipovsky, A., Perkash, N., Gedanken, A., Moschini, E., and Mantecca, P. (2015). The influence of the crystalline nature of nano-metal oxides on their antibacterial and toxicity properties. *Nano Research* **8**, 695-707.
- Peters, T. M., Elzey, S., Johnson, R., Park, H., Grassian, V. H., Maher, T., and O'Shaughnessy, P. (2008). Airborne monitoring to distinguish engineered nanomaterials from incidental particles for environmental health and safety. *Journal of occupational and environmental hygiene* **6**, 73-81.
- Peters, T. M., Heitbrink, W. A., Evans, D. E., Slavin, T. J., and Maynard, A. D. (2006). The mapping of fine and ultrafine particle concentrations in an engine machining and assembly facility. *Annals of Occupational Hygiene* **50**, 249-257.
- Pietrojusti, A., Campagnolo, L., and Fadeel, B. (2013). Interactions of engineered nanoparticles with organs protected by internal biological barriers. *Small* **9**, 1557-72.
- Pietrojusti, A., and Magrini, A. (2014). Engineered nanoparticles at the workplace: current knowledge about workers' risk. *Occup Med (Lond)* **64**, 319-30.
- Poland, C. A., Duffin, R., Kinloch, I., Maynard, A., Wallace, W. A. H., Seaton, A., Stone, V., Brown, S., MacNee, W., and Donaldson, K. (2008). Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study. **3**, 423.
- Price, H. D., Stahlmecke, B., Arthur, R., Kaminski, H., Lindermann, J., Däuber, E., Asbach, C., Kuhlbusch, T., Berube, K. A., and Jones, T. P. (2014). Comparison of instruments for particle number size distribution measurements in air quality monitoring. *Journal of Aerosol Science* **76**, 48-55.
- Rengasamy, S., and Eimer, B. C. (2011). Total inward leakage of nanoparticles through filtering facepiece respirators. *Ann Occup Hyg* **55**, 253-63.
- Savolainen, K., Alenius, H., Norppa, H., Pylkkanen, L., Tuomi, T., and Kasper, G. (2010). Risk assessment of engineered nanomaterials and nanotechnologies--a review. *Toxicology* **269**, 92-104.
- SCENIHR (2009). SCENIHR (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks), Risk assessment of products of nano technologies, 19 January 2009. .
- Schleh, C., Semmler-Behnke, M., Lipka, J., Wenk, A., Hirn, S., Schäffler, M., Schmid, G., Simon, U., and Kreyling, W. G. (2012). Size and surface charge of gold nanoparticles determine absorption across intestinal barriers and accumulation in secondary target organs after oral administration. *Nanotoxicology* **6**, 36-46.
- Schneider, T. (2007). "Evaluation and control of occupational health risks from nanoparticles," Nordic Council of Ministers.
- Schulte, P., Geraci, C., Zumwalde, R., Hoover, M., and Kuempel, E. (2008). Occupational risk management of engineered nanoparticles. *J Occup Environ Hyg* **5**, 239-49.
- Shvedova, A. A., Kisin, E., Murray, A. R., Johnson, V. J., Gorelik, O., Arepalli, S., Hubbs, A. F., Mercer, R. R., Keohavong, P., and Sussman, N. (2008). Inhalation vs. aspiration of single-walled carbon nanotubes in C57BL/6 mice: inflammation, fibrosis, oxidative stress, and mutagenesis. *American Journal of Physiology-Lung Cellular and Molecular Physiology* **295**, L552-L565.

- Shvedova, A. A., Kisin, E. R., Mercer, R., Murray, A. R., Johnson, V. J., Potapovich, A. I., Tyurina, Y. Y., Gorelik, O., Arepalli, S., Schwegler-Berry, D., Hubbs, A. F., Antonini, J., Evans, D. E., Ku, B. K., Ramsey, D., Maynard, A., Kagan, V. E., Castranova, V., and Baron, P. (2005). Unusual inflammatory and fibrogenic pulmonary responses to single-walled carbon nanotubes in mice. *Am J Physiol Lung Cell Mol Physiol* **289**, L698-708.
- Stapleton, P. A., Minarchick, V. C., McCawley, M., Knuckles, T. L., and Nurkiewicz, T. R. (2012). Xenobiotic particle exposure and microvascular endpoints: a call to arms. *Microcirculation* **19**, 126-42.
- Stoeger, T., Reinhard, C., Takenaka, S., Schroepel, A., Karg, E., Ritter, B., Heyder, J., and Schulz, H. (2006). Instillation of six different ultrafine carbon particles indicates a surface area threshold dose for acute lung inflammation in mice. *Environ Health Perspect* **114**, 328-33.
- Stone, V. (2010). Final Report Summary - ENRHES (Engineered nanoparticles: review of health and environmental safety).
- Tran, C. L., Buchanan, D., Cullen, R. T., Searl, A., Jones, A. D., and Donaldson, K. (2000). Inhalation of poorly soluble particles. II. Influence Of particle surface area on inflammation and clearance. *Inhal Toxicol* **12**, 1113-26.
- van Broekhuizen, P., van Veelen, W., Streekstra, W. H., Schulte, P., and Reijnders, L. (2012). Exposure limits for nanoparticles: report of an international workshop on nano reference values. *Ann Occup Hyg* **56**, 515-24.
- Wu, J., Liu, W., Xue, C., Zhou, S., Lan, F., Bi, L., Xu, H., Yang, X., and Zeng, F.-D. (2009). Toxicity and penetration of TiO₂ nanoparticles in hairless mice and porcine skin after subchronic dermal exposure. *Toxicology letters* **191**, 1-8.

Bilaga 1. Urval av mätobjekt

Urvalskriterier

Målet var att besöka minst fem olika arbetsplatser, både där 1 - tillverkade nanomaterial hanterades och 2 - där nanopartiklar bildades som en oönskad biprodukt. Vad det gäller första gruppen sattes följande kriterier upp:

- Nanomaterial skulle användas i ordinarie verksamhet och inte enbart i pilotskala eller på laboratorium.
- Hanteringen skulle vara av en sådan karaktär att det åtminstone är troligt att det fanns en risk för exponering. Helt slutna system och/eller uteslutande våt hantering sållades bort.

För grupp två valdes i samråd med projektets referensgrupp svetsning och diesel. De kriterier som sattes upp för denna grupp var att:

- Dieslexponering skulle studeras i mer eller mindre slutet utrymme (tunnelarbete eller gruva).
- Om möjligt med stillastående dieselfordon.

Rekrytering

Grupp 1

I samråd med projektets referensgrupp kontaktade vi ett antal företag som använder nanomaterial, eller som vi misstänkte kunde använda nanomaterial. De områden eller typer av nanomaterial som vi riktade in oss på var framförallt:

- Kolloidal silika
- Nanocellulosa
- Grafen
- Kolnanorör
- Färgtillverkning
- Läkemedelsindustri

De kontaktade företag som var intresserade av att delta i studien fick först ställa upp på en kortare scanningsintervju, för att klargöra att de fyllde våra kriterier. Om dessa blev uppfyllda blev företagen tillfrågade om de ville delta i mätdelen av projektet. Av alla kontaktade företag var det bara ett som passade in på våra kriterier och var intresserade av att delta i studien, så en ny strategi togs fram. Alla medlemmar i SwedNanoTech, med undantag för intressenter utan egen hantering av nanomaterial, kontaktades för att se om de skulle kunna passa in i studien. Även ett antal tryckerier kontaktades, men inga ytterligare företag kunde rekryteras.

Grupp 2

Svetsföretag var enkelt att rekrytera, då det finns många att välja mellan och vi inte hade några kriterier att ta hänsyn till. Diesel däremot visade sig mycket svårare. Vi fick möjlighet att mäta vid testkörning med diesellok i tunnelbygge, men vi kunde inte komma tillräckligt nära loket för att kunna mäta annat än bakgrundshalter. Det var också ett antal processer med tänkbara störningskällor som pågick parallellt med loktesterna, vilket ytterligare försämrade förhållandena. Platsen där vi



Rapport B 2290 – Nanomaterial i arbetsmiljön – Om mätning av nanopartiklar, riskbedömning, tillämpning av föreslagna och befintliga gränsvärden och åtgärder

slutligen genomförde dieselmätningen var en igengjutning av en servicetunnel vid samma tunnelbygge. Planen var att det skulle stå en stationär dieselpump vid gjutningen, med kontinuerlig drift under minst 20 timmar, men pumpen byttes ut till en elpump i sista minuten. Istället mättes dieselpartiklar från de cementbilar som stod på tomgång invid gjutningen.

Bilaga 2. Laboratiebaserad analys och karaktäriseringstekniker för nanopartiklar

Tabellen bygger på (Bang et al., 2003; Hassellöv et al., 2008; Lin et al., 2014; Linsinger T et al., 2012)

Analys typ	Förenklad mätprincip	Parameter	Fördelar	Begränsningar
Dynamic Light Scattering (DLS)	<ul style="list-style-type: none"> Hydrodynamisk partikeldiameter bestäms genom laserdiffraktion. 	<ul style="list-style-type: none"> Ljusspridningsintensitet - vägt medelvärde. 	<ul style="list-style-type: none"> Låga kostnader. Enkel användning. Lättillgänglig utrustning. Provet opåverkat av analys. 	<ul style="list-style-type: none"> Ingen partikelstorleksfördelning. Endast lämplig för olösliga partiklar. Ingen värdering av storleken av primära partiklar i aggregat och agglomerat. Begränsad i polydispersa prover. Olämpliga för att mäta icke-sfäriska partiklar.
Centrifugal Liquid Sedimentation (CLS)	<ul style="list-style-type: none"> Stora partiklar sedimenterar snabbare än mindre partiklar av samma densitet vid centrifugering. 	<ul style="list-style-type: none"> Stokes diameter Ljusintensitetsdämpning som funktion av sedimentationshastighet. 	<ul style="list-style-type: none"> Hög upplösning då partiklar separeras via sedimentation före detektion. 	<ul style="list-style-type: none"> Indirekt antalsbaserad storleksfördelning. Mäter inte den minsta externa dimensionen av partiklar. Osäkerhet av densitet kan påverka analys. Endast validerad för sfäriska partiklar. Långsam metod för små partiklar med låg densitet.
Small Angle X-ray Scattering (SAXS)	<ul style="list-style-type: none"> Storleken på partiklarna bestäms av spridningen av röntgenstrålar. 	<ul style="list-style-type: none"> Snäv storleksfördelning (<20 % medel-partikelstorlek). Grundformer (sfärer, skivor eller cylindrar). 	<ul style="list-style-type: none"> Snabb analys. Helautomatisk. 	<ul style="list-style-type: none"> Endast lämplig för olösliga partiklar. Ingen värdering av storleken av primära partiklar i aggregat och agglomerat. Endast validerad för sfäriska och framförallt monodispersa partiklar.
Field Flow Fractionation (FFF)	<ul style="list-style-type: none"> Partiklar i lösningen separeras genom deras hydrodynamiska storlek (partiklar separeras som en funktion av volym och 	<ul style="list-style-type: none"> Beror på vilken detektionsteknik den är kopplad till. 	<ul style="list-style-type: none"> Förbättrar resultaten för analysmetoder som kräver monodispersa partiklar som har en snäv 	<ul style="list-style-type: none"> En separationsteknik, inte en storleksfraktioneringsteknik. Endast lämplig för olösliga partiklar. Känsliga för störningar från stora

	densitet genom att applicera en centrifugalkraft).		fördelning.	partiklar. •Ingen standardmetod tillgänglig.
Hydrodynamic chromatography (HDC)	<ul style="list-style-type: none"> •Suspenderade partiklar separeras genom kromatografi utifrån deras storlek (partiklar med större hydrodynamisk diameter elueras snabbare än mindre partiklar). 	<ul style="list-style-type: none"> •Beror på vilken detektionsteknik den är kopplad till. 	<ul style="list-style-type: none"> •Förbättrar resultaten för analysmetoder som kräver monodispersa partiklar med en snäv fördelning. •Bra driftsstorleksintervall. 	<ul style="list-style-type: none"> • En separationsteknik, inte en storleksfraktioneringsteknik. •Dålig separationseffektivitet. •Inte lämplig för mätning av nanopartiklar i enlighet med definitionen (1-100 nm). • Endast lämplig för olösliga partiklar. •Känsliga för störningar från stora partiklar. •Ingen standardmetod tillgänglig.
Particle Tracking Analysis (PTA)	<ul style="list-style-type: none"> •Ultramikroskopiteknik (graden av Brownsk rörelse av (nano) partiklar i vätskor som funktion av partikelstorlek). 	<ul style="list-style-type: none"> •Storleksfördelning baserad på partikel-förpartikel-analys 	<ul style="list-style-type: none"> •Låg kostnad •Hög känslighet 	<ul style="list-style-type: none"> •Endast lämplig för olösliga partiklar. •Ingen värdering av storleken av primära partiklar i aggregat och agglomerat. •Oförmögen att separera partiklar med relativ storleksskillnad av > 50 %. •Skiljer inte i partikelform så icke-sfäriska partiklar kommer att resultera i en medeldiameter. •Ingen standardmetod tillgänglig.
X-ray Diffraction (XRD)	<ul style="list-style-type: none"> •Storleken av partiklarna bestäms av spridningen av röntgenstrålar. 	<ul style="list-style-type: none"> •Genomsnittlig partikelstorlek 	<ul style="list-style-type: none"> •Snabb analys. •Tillförlitlig för analys av kristallina partiklar. 	<ul style="list-style-type: none"> •Begränsad till kristallina partiklar. •Detektion i suspension, kräver hög koncentration. •Låg känslighet jämfört med ICP-MS eller AES. •Ingen standard tillgänglig. •Ingen värdering av storleken av primära partiklar i aggregat och agglomerat. •Dyr.
Brunauer-Emmett-Teller (BET)	<ul style="list-style-type: none"> •Mäter hur mycket gas (vanligtvis kväve) som absorberas vid en specifik temperatur och tryck. 	<ul style="list-style-type: none"> •Yta. 	<ul style="list-style-type: none"> •Tillåter exakt beräkning av volym-specifik yta när densiteten är känd. 	<ul style="list-style-type: none"> •Endast för analys av pulver. •Ger ytan av aggregaten och agglomerat, inte av de primära partiklarna. •Analys tar lång tid.
(Single) Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)	<ul style="list-style-type: none"> •Suspension förångas och transporteras till en laser där 	<ul style="list-style-type: none"> •Elementära sammansättning. 	<ul style="list-style-type: none"> •Kemisk sammansättning. •Hög känslighet. 	<ul style="list-style-type: none"> •Mindre partiklar (<10 nm) kan inte särskiljas från analytiskt brus.

MS)	atomerna är joniserad och kvantifieras i en masspektrometer. Enstaka partiklar kan mätas genom att begränsa observationstiden till millisekunder.			•Endast lämplig för partiklar av ett element.
Gas-Phase Electrophoretic Molecular Mobility Analysis (GEMMA)	•Suspension indunstas och partiklarna blir laddade. Rörelse av partiklar genom ett elektriskt fält leder till separation av olika partikelstorlekar.	•Beror på vilken detektionsteknik den är kopplad till.		•Endast lämplig för låga koncentrationer. •Kräver kalibrering för varje separat nanomaterial. •Prov måste förångas.
Svepelektronmikroskop (SEM)	•Filterbaserad optisk analys.	•Antal. •Morfologi/struktur. •Agglomerering och aggregering.	•Storlek bestäms. •Agglomerering och aggregering bestäms. •Tvådimensionell projektion.	•Subjektiv bedömning, beror på tolkningen från operatören, kräver stor erfarenhet. •Vakuüm behövs vid framställning av prov.
Transmissionselektronmikroskop (TEM)	Filterbaserad optisk analys.	•Antal. •Morfologi/struktur. •Agglomerering och aggregering.	•Storlek bestäms. •Agglomerering och aggregering bestäms. •Högre upplösning än SEM. •Kan ge information om kristallstrukturen. •Tredimensionell projektion.	•Subjektiv bedömning, beror på tolkningen från operatören, kräver stor erfarenhet. •Vakuüm behövs vid framställning av prov. •Kräver mycket tunt prov. •Dyrare än SEM. •Lätt att skada provet.
Atomic Force Microscopy (AFM)	En skarp spets är monterad på en konsol och förs över ytan. Förändringarna i höjd indikerar partikelstorleken.	•Partikeldiameter. •Yta.	•Tredimensionell ytprofil. •Högre upplösning än SEM (jämförbart med TEM). •Inget vakuüm behövs. •En av de vanligaste metoderna. •Mätningen av höjd är mycket noggrann.	•Termisk drift i bilden. •Endast separata partiklar. •Svårt att skilja stora partiklar från agglomerat. •Kontakt mellan spetsen av instrumentet och partikeln kan förändra ytan, skapar fel resultat. •Laterala dimensioner kraftigt överskattade.
Sveptunnelmikroskop (STM)	Principen beror på den	•Partikeldiameter.	•Högre upplösning än	•Kräver en elektriskt resistiv partikelyta

	kvantmekaniska tunneleffekten av elektroner från en spets som sveper över en yta. En ström genereras som är proportionell mot avstånd mellan spets och yta, dvs. partikelstorlek.	•Yta.	SEM (jämförbart med TEM). •Tredimensionell ytprofilen. •Partiklar visas i ursprunglig struktur. •Inget vakuum behövs.	(som de flesta biologiska material inte har). •Svårt att skilja stora partiklar från agglomerat.
Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS/EDX)	Filterbaserad strålningsanalys (SEM).	•Elementär sammansättning.	•Tillåter bestämning av sammansättningen av provet.	•Tillåter inte karakterisering av separata nanopartiklar. •Endast partikelkarakterisering.
Selected area diffraction (SAD/SAED)	Filterbaserad strålningsanalys (TEM).	•Elementär sammansättning.	• Kristallografisk information.	• Endast partikelkarakterisering. • Inte specifikt för nanostorlek.

