

Vorläufige Empfehlungen zur Beurteilung von Arbeitsplätzen und zu Schutzmaßnahmen bei Vorliegen ultrafeiner Partikel

M. Berges, S. Ripperger, H. Blome

Zusammenfassung Der dynamische Fortschritt der Nanotechnologie sowie die Diskussionen zur Beurteilung ultrafeiner Partikel halten nicht Schritt mit den wissenschaftlichen Erkenntnissen zur stofflichen Risikobewertung. Um nach derzeit bestem Erkenntnisstand einen verantwortungsvollen Umgang mit Nanomaterialien sicherzustellen, erarbeitet das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) vorläufige Empfehlungen, die im Rahmen von Forschungsprojekten ständig mit Blick auf ihre praktische Einsetzbarkeit überprüft werden. Aus der Reihe zukünftiger Anforderungen werden Erkenntnisse aus standardisierten Toxizitätstests, Erfahrungen aus Staubungstests insbesondere zum Freisetzungspotenzial sowie Konventionen/Definitionen zur Zählung insbesondere von Nanoverbundpartikeln genannt.

Preliminary recommendations for the assessment of workplaces and control measures in case of exposure to ultrafine particles

Abstract Rapid progress in nanotechnology and discussions on how ultrafine particles are to be evaluated are not keeping pace with scientific findings on the assessment of the substance risk. To ensure that nanomaterials are treated sensibly on the basis of the current state of knowledge, the Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance (IFA) has issued preliminary recommendations. In research projects, these are being constantly checked for their suitability in practice. From the list of future requirements, the paper cites findings from standardised toxicity tests, experience from dust release tests relating to release potential, and conventions/definitions specifically for the counting of composite nanoparticles.

1 Einführung

1.1 Grundlagen und Definitionen

Die Anwendung von bekannten und neuen Nanomaterialien steht im Mittelpunkt der sich in den letzten Jahren stürmisch entwickelnden Nanotechnologie. Diese beinhaltet die gezielte Entwicklung neuartiger oder wesentlich verbesserter Produkte, bei denen Effekte genutzt werden, die auf die Größe und Struktur von Nanoobjekten zurückzuführen sind. Nanoobjekte lassen sich unterteilen in Nanopartikel (Abmessungen in drei Dimensionen < 100 nm), Nanofasern (Ab-

messungen in zwei Dimensionen < 100 nm) oder Nanoplättchen (Abmessungen in einer Dimension < 100 nm). Nach einer Empfehlung der Europäischen Kommission vom Oktober 2011 zur Definition eines „Nanomaterials“, handelt es sich dabei um „ein natürliches, bei Prozessen anfallendes oder hergestelltes Material, das Partikel in ungebundenem Zustand, als Aggregat oder als Agglomerat enthält, und bei dem mindestens 50 % der Partikel in der Anzahlgrößenverteilung ein oder mehrere Außenmaße im Bereich von 1 nm bis 100 nm haben.“ Damit sind neben Partikeln auch Nanofasern und Nanoplättchen eingeschlossen. Die Definition umfasst natürliche und künstlich hergestellte Objekte und stützt sich lediglich auf die Größe der Nanoobjekte; über Gefahren oder Risiken werden keine Aussagen getroffen.

Im Rahmen des Arbeitsschutzes spricht man in Verbindung mit den Nanoobjekten einer Größe unter 100 nm auch von ultrafeinen Partikeln (UFP), die insbesondere in Form von ultrafeinen Aerosolen, die unbeabsichtigt produziert und in die Umgebung gelangen, zu beachten sind.

1.2 Partikeloberflächen

Die bei den Nanomaterialien genutzten Effekte sind meist mit ihrer großen Grenzfläche und deren Eigenschaften verbunden. Die spezifische Oberfläche S_V eines Kollektivs von Nanoobjekten nimmt zu, je kleiner die Objekte werden. Bei einem monodispersen Partikelsystem mit kugelförmigen Partikeln (Durchmesser d) gilt für die auf das Partikelvolumen bezogene spezifische Oberfläche S_V :

$$S_V = \frac{6}{d}$$

Für einen Durchmesser d von 10 μm erhält man damit eine spezifische Oberfläche von 600 000 m^2/m^3 , die bei einer Verkleinerung des Durchmessers auf 0,1 μm (= 100 nm) bereits auf 60 Mio. m^2/m^3 anwächst. Bei einer Abweichung von der Kugelform nimmt die spezifische Oberfläche eines Partikels ebenfalls zu, was mit einem Formfaktor berücksichtigt werden kann. Im Bereich von Partikelgrößen < 100 nm bis hinab zu 1 nm sind viele Produkte angesiedelt, die aufgrund der sehr kleinen Objekt- bzw. Strukturabmessungen und der Wirkung von Oberflächeneffekten ihre charakteristischen Eigenschaften erhalten. Hierzu gehören u. a. Produkte mit Nanoobjekten in Form von Suspensionen, Gelen, Polymeren, Schlicker zur Herstellung hochfester Keramiken, Polierpasten und ultradünnen Schichten. Einige Produkte besitzen aufgrund der Nanoobjekte eine besondere katalytische Wirkung oder besondere optische Eigenschaften. Nanomaterialien werden bereits in einigen Konsumgütern eingesetzt, von Zahnpasta bis zu Batterien, Farben und Kleidung. Man verspricht sich von der weiteren Entwicklung solcher Stoffe Fortschritte in verschiedenen Bereichen. Jedoch bestehen auch noch Unsicherheiten, was die Risiken

Dr. rer. nat. Markus Berges,

Prof. Dr. rer. nat. Helmut Blome,

Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

Prof. Dr.-Ing. Siegfried Ripperger,

Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik, Technische Universität Kaiserslautern.

Vorkommen ultrafeiner Aerosole am Arbeitsplatz an verschiedenen Arbeitsplätzen [10].

Messort, Arbeitsverfahren	Gesamtkonzentration im Messbereich von 14 bis 673 nm in Partikel/cm ³	Maximum der Anzahlverteilung in nm
Außenluft, Büro	Bis ca. 10 000	–
Siliciumschmelze	100 000	280 bis 520
Metallschleifen	Bis 130 000	17 bis 170
Weichlöten	Bis 400 000	36 bis 64
Plasmabrennschneiden	Bis 500 000	120 bis 180
Bäckerei	Bis 640 000	32 bis 109
Flughafenvorfeld	Bis 700 000	< 45
Hartlöten	54 000 bis 3 500 000	33 bis 126
Schweißen	100 000 bis 40 000 000	40 bis 600

betrifft, die mit der Herstellung, Bearbeitung, Anwendung und Entsorgung der Stoffe verbunden sind.

1.3 Nanoverbundwerkstoffe

In den meisten Produkten sind die Nanoobjekte in einer Matrix eingeschlossen. Sie entfalten dann erst in diesem Verbund ihre spezifische Wirkung. Das trifft u. a. auf die Nanoverbundwerkstoffe bzw. Nanokompositen zu, bei denen die feinen Objekte in einer Kunststoff- oder Metallmatrix eingeschlossen sind und in diesem Verbund die Festigkeitseigenschaften des Materials verbessern. Außerdem muss bedacht werden, dass Nanoobjekte aufgrund der überwiegenden Wirkung von Haftkräften nur selten vereinzelt anzutreffen sind. Meist treten sie im Verbund als Aggregat oder Agglomerat auf. Nach DIN ISO/TS 27687 [1] liegt die Größe der Gesamtoberfläche eines Agglomerates in der Nähe des Wertes, der sich aus der Summe der Oberflächen der einzelnen Nanoobjekte ergibt. Daraus folgt auch, dass für den Zusammenhalt überwiegend die Van-der-Waals-Kräfte oder Verhakungen verantwortlich sind. Sind die Objekte über Materialbrücken, z. B. Sinterhalse, miteinander verbunden, werden noch wesentlich stärkere Kräfte übertragen, und man spricht von Aggregaten. Aufgrund der Materialbrücken ist die Oberfläche eines Aggregates wesentlich kleiner als die Summe der berechneten Oberflächen der einzelnen Objekte, aus denen der Verbund besteht.

Sowohl bei der Produktentwicklung als auch bei der Beurteilung einer Gefährdung durch Nanomaterialien muss der jeweilige Zustand, in dem das Material vorliegt, beachtet werden. Bei der Produktentwicklung ist man bemüht, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu ermitteln, um daraus qualitätsrelevante Produkteigenschaften abzuleiten und gezielt einzustellen. Zur Beurteilung von möglichen Gefährdungen müssen Struktur-Wirkungs-Beziehungen aufgeklärt werden. In beiden Fällen sind Informationen über die Struktur der Objekte (z. B. Größe, Form, Oberfläche), ihr Agglomerations- bzw. Aggregationsverhalten sowie die Wirkung der Konzentration, in der sie auftreten, notwendig. Solche Parameter bestimmen in Verbindung mit den chemischen Eigenschaften des Materials, aus dem die Nanoobjekte bestehen, Funktionen innerhalb der Produkte und Wirkungen im Hinblick auf Gefährdungen. Die große Vielfalt der möglichen Strukturen, in denen Nanoobjekte vorliegen, macht die Produktentwicklung, aber auch die damit verbundene Abschätzung von Risiken problematisch.

1.4 Test- und Prüfverfahren

Makroskopische Eigenschaften von Produkten werden in der Regel auf der Basis von anwendungsorientierten experimentellen Untersuchungen, oft mit Standardtestverfahren, ermittelt. Ebenso können auch zur Beurteilung von Risiken, z. B. infolge eines möglichen Eintrags von Nanopartikeln in die Umwelt, Standardtestverfahren entwickelt und angewendet werden. Als Beispiel hierfür seien die Testverfahren zur Bestimmung des Staubungsverhaltens von Schüttgütern nach DIN 33897 [2] und DIN EN 15051 [3] sowie nach der im Entwurf vorliegenden Ausgabe [4] ge-

nannt. *Bach* und *Schmidt* [5] beschreiben zugehörige Verfahren und Apparaturen und berichten über Ergebnisse, die mit sieben verschiedenen Stäuben ermittelt wurden. Bei der Auswertung wird zwischen den zwei Staubfraktionen gemäß DIN EN 481 [6] „einatembare Fraktion (E-Staub)“ und „alveolengängige Fraktion (A-Staub)“ unterschieden. Ein Teststand zur Ermittlung der beim Schleifen generierten Partikelgrößenverteilung, Partikelkonzentration und insbesondere der möglichen Formen und Strukturen von freigesetzten Partikeln aus Nanoverbundmaterialien mit Carbon Nanotubes wird in diesem Heft (siehe Beitrag auf S. 473 in diesem Heft) vorgestellt. Bei all diesen Versuchen wäre es von Vorteil, wenn die jeweilige Struktur der als Aerosol generierten Objekte online mit einem Messverfahren erfasst werden könnte. Derzeit ist man dazu jedoch noch auf aufwendige mikroskopische Verfahren und zugehörige Methoden der Bildauswertung angewiesen.

2 Empfehlungen zur Beurteilung von Arbeitsplätzen und zu Schutzmaßnahmen bei Vorliegen ultrafeiner Partikel

2.1 Entwicklungen in den 1990er-Jahren

Bereits Mitte der 1990er-Jahre gab es Erkenntnisse dazu, dass ultrafeine Aerosole eine stärkere biologische Wirksamkeit aufweisen als eine gleiche Masse größerer Partikel [7; 8]. Dies war Anlass für das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), zusammen mit den Unfallversicherungsträgern bereits 1998 ein Messprogramm zur Erhebung der Exposition gegenüber UFP an Arbeitsplätzen zu initiieren. Zu diesem Zweck wurde in Zusammenarbeit mit internationalen Arbeitsschutzinstituten und der Deutschen Forschungsgemeinschaft eine Messkonvention für UFP erarbeitet [9]. Ultrafeine Aerosolteilchen sind danach Teilchen, deren Mobilitätsäquivalentdurchmesser < 100 nm (0,1 µm) sind. Gemessen wird nicht die Massenkonzentration, sondern die Teilchenzahlkonzentration; häufig mit der entsprechenden Partikelgrößenverteilung im Bereich von ca. 14 bis 600 nm, um ggf. auch agglomeriert vorliegende Teilchen zu erfassen. Über die Ergebnisse dieses Messprogramms wurde an anderer Stelle ausführlich berichtet [10; 11]. Hier wird in der **Tabelle** nur eine grobe Übersicht wiedergegeben.

2.2 Grenzwertsetzung und Regelwerk

Bei der Festlegung des Allgemeinen Staubgrenzwertes für die einatembare (E-Staub-Fraktion) und die alveolengängige Staubfraktion (A-Staub-Fraktion) im Jahr 2001 waren UFP explizit aus dem Anwendungsbereich des Allgemeinen Staubgrenzwertes ausgenommen, da für eine gesundheitsbasierte Setzung eines Grenzwertes für UFP die Datenlage nicht ausreichend war. Ebenso waren die Erkenntnisse zur Exposition und zum jeweiligen Stand der Technik nicht ausreichend, um für alle Arbeitsbereiche eine einzige Technische Richtkonzentration (TRK) für UFP abzuleiten. Mit der Überarbeitung der Gefahrstoffverordnung im Jahr 2005 wurden dann einerseits verstärkt grenzwertfreie Beurteilungsmöglichkeiten geschaffen und andererseits mit den Arbeitsplatzgrenzwerten (AGW) auch neue Randbedingungen für die Anwendung von Luftgrenzwerten formuliert; insbesondere wurden die TRK abgeschafft [12]. Seitdem verfolgt man den Ansatz, in stoffspezifischen Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) Schutzmaßnahmen nach dem Stand der Technik zu beschreiben, die auch die Emission gegenüber UFP minimieren, z. B. in der TRGS „Abgase von Dieselmotoremissionen“ [13] und der TRGS „Schweißtechnische Arbeiten“ [14].

2.3 Anwendung von Partikeldefinitionen

Mit dem Aufkommen und der größeren Verbreitung der Nanotechnologie prägte 2004 Robert Service den Begriff der Nanotoxikologie, deren Gegenstand die Toxikologie von absichtlich hergestellten Nanomaterialien und Nanopartikeln mit Strukturen bzw. Partikeln < 100 nm ist [15]. In jüngster Zeit wird dieser Begriff auch auf zukünftige Generationen komplexerer smarter Materialien ausgedehnt und neben der Partikelgröße auch auf das dynamische Verhalten der Partikel bzw. Strukturen fokussiert [16].

Zur Messung der Partikelanzahlkonzentration von Nanopartikeln am Arbeitsplatz kommt zurzeit das gleiche Spektrum an Messinstrumenten zum Einsatz wie bei der Messung von UFP [17]. Jedoch liegen in der Luft am Arbeitsplatz neben den absichtlich hergestellten Nanopartikeln bzw. deren Agglomeraten oft auch unabsichtlich produzierte UFP, beispielsweise aus den Emissionen von Dieselmotoren, in größerer Partikelanzahlkonzentration vor. Durch zusätzlich sammelnde Probenahmeverfahren mit anschließender chemischer Analytik und/oder bildgebenden Analyseverfahren versucht man, Informationen über die chemische Zusammensetzung der Partikel und ihre Morphologie zu erhalten sowie ggf. eine Unterscheidung zwischen Nanopartikeln und UFP zu erreichen. In der Praxis gelingt dies nur selten und man versucht über das Sammeln kontextueller Informationen am Arbeitsplatz, beispielsweise genaue Buchführung und Zuordnung bestimmter Tätigkeiten mit Messdaten, eine Unterscheidung zu ermöglichen [18].

In den Empfehlungen der EU-Kommission zur Definition von Nanomaterialien vom 18. Oktober 2011 [19] und dem begleitenden Memorandum [20] wird ebenfalls nicht wie im Arbeitsschutz üblich zwischen absichtlich hergestellten Nanopartikeln und UFP unterschieden, sondern unter einem Nanomaterial ein „natürliches, bei Prozessen anfallendes oder hergestelltes Material“ verstanden. Es wird jedoch ausdrücklich die Option eröffnet, in einer spezifischen Gesetzgebung entsprechend dem Ergebnis einer Risikobewertung hiervon abzuweichen.

2.4 Beurteilungsmaßstäbe und Risikomanagement

Wie für UFP liegen auch für Nanopartikel bzw. nanoskalige Materialien keine gesundheitsbasierten AGW vor. Das IFA hat zur Beurteilung der Wirksamkeit von Schutzmaßnahmen gegenüber Nanopartikeln Beurteilungswerte für diese vorgeschlagen [21], die jedoch nicht auf UFP angewendet werden sollen. Diese betragen je nach Dichte des Materials $40\,000$ Partikel/cm⁵ (Dichte $> 6\,000$ kg/m³) bzw. $20\,000$ Partikel/cm⁵ (Dichte $< 6\,000$ kg/m³). Damit liegen diese Beurteilungswerte teilweise um den Faktor 10 oder mehr unter den kurzzeitig an Arbeitsplätzen beobachteten Anzahlkonzentrationen von UFP [9; 10].

In den Niederlanden ist man dabei, das IFA-Konzept der Beurteilungswerte unter dem Namen „Nano-Reference-Values (NRV)“ einzuführen [22]. Dabei wird diskutiert, dies auch auf prozessgenerierte Nanopartikel, beispielsweise aus den Emissionen von Maschinen herrührend, anzuwenden.

Das US-amerikanische Arbeitsschutzinstitut National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) hat 2011 für feines Titandioxid ($> 0,1$ µm) einen Beurteilungswert von $2,4$ mg/m³ und für ultrafeines (einschließlich absichtlich hergestelltem nanoskaligen) Titandioxid einen Wert von $0,5$ mg/m³ vorgeschlagen [25] und damit erstmals zwischen einer feinen und der ultrafeinen/nanoskaligen Partikelfraktion unterschieden. Hervorzuheben ist weiter, dass hier zwischen der ultrafeinen und nanoskaligen Partikelfraktion von Titandioxid nicht differenziert wird, eine Massenkonzentration und keine Partikelanzahlkonzentration vorgeschlagen wurde und eine mögliche krebserzeugende Wirkung für feines Titandioxid ausgeschlossen, jedoch für ultrafeines/nanoskaliges Titandioxid für möglich gehalten wird.

Ebenfalls im Jahr 2011 hat die Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe (MAK-Kommission) der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) in ihrem neuesten Vorschlag zur Absenkung des Allgemeinen Staubgrenzwertes für die A-Staub-Fraktion auf $0,5$ mg/m³ (bezogen auf eine Dichte von 1 g/cm³, K4) die ultrafeinen Partikel erneut aus dem Anwendungsbereich des Grenzwertes ausgenommen [24].

Eine weitere Möglichkeit des Risikomanagements für UFP am Arbeitsplatz könnte in der Ableitung einer Exposition-Risiko-Beziehung (ERB) für krebserzeugende Gefahrstoffe im Sinne der Bekanntmachung 910 gesehen werden [25]. Zwar stehen nach derzeitigem Stand der Wissenschaft manche UFP im Verdacht, Krebs auszulösen, aber eine Einstufung für UFP nach Anhang VI der GHS-Verordnung (GHS: Globally Harmonized System) oder TRGS 905 liegt noch nicht vor. Aktuell werden ERB für einige Stoffe diskutiert, die in Partikelgrößen < 100 nm oder als Agglomerate dieser Primärpartikel auftreten. Dazu zählen insbesondere Dieselmotoremissionen sowie einige Schwermetallverbindungen wie z. B. Nickel- und Chrom(VI)-Verbindungen. Eine einzige ERB für alle UFP wird es daher aller Voraussicht nach nicht geben.

Im Lichte der jüngsten Entwicklung stellt sich deshalb erneut die Frage, das IFA-Konzept zur Beurteilung der Wirksamkeit von Schutzmaßnahmen gegenüber Nanopartikeln auf UFP zu übertragen. Beiden Partikelfraktionen ist gemeinsam, dass die gegen Stäube üblichen Schutzmaßnahmen auch hier wirksam sind [26, dort auch eine detaillierte Beschreibung möglicher Schutzmaßnahmen]. Zudem

kommen Nanopartikel an Arbeitsplätzen in den meisten Fällen in der Gegenwart von UFP als sog. Hintergrundbelastung vor. In diesen Fällen mag es ein konservativer freiwilliger Ansatz sein, diese „Mischexposition“ insgesamt durch weitere Schutzmaßnahmen zu minimieren, anstatt mit aufwendigen Probenahme- und Analysenverfahren die alleinige Exposition gegenüber Nanopartikeln zu bestimmen.

Für die Ableitung von Arbeitsplatzgrenzwerten für UFP fehlt nach wie vor die belastbare wissenschaftliche Basis. Arbeitsplatzgrenzwerte (oder auch Beurteilungswerte) sind jedoch nur ein Teil des Risikomanagementprozesses, um die potenziellen Gesundheitsgefahren exponierter Beschäftigter zu minimieren [27]. Daneben ist insbesondere die Implementierung guter Arbeitsplatzpraktiken, wie dies z. B. durch die Anwendung der in stoffspezifischen TRGS nach dem Stand der Technik beschriebenen Schutzmaßnahmen geschieht [13; 14], zu nennen. Dies ist eine vorläufige Empfehlung und mit dem Vorliegen neuer Fakten wird die Diskussion zur Beurteilung der UFP wieder aufgenommen werden.

Auch bei der Bewertung der Exposition gegenüber Nanomaterialien muss das IFA-Konzept der Beurteilungswerte um weitere möglichst pragmatische Parameter ergänzt werden. Hierzu zählt die Ausweitung bzw. Anpassung bestehender Anforderungen an die Prüfverfahren zur Bestimmung

des Staubungsverhaltens von Schüttgütern oder an die Partikelfreisetzung bei der Bearbeitung von Nanokompositen [3]. Zur Bewertung von Nanomaterialien muss ferner ein pragmatischer Ansatz für eine Standardisierung toxikologischer Testverfahren erarbeitet werden. Ebenso müssen die unzulänglichen Analysemethoden zur Sammlung und Zählung von Nanoröhrchen, beispielsweise Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT), dringend verbessert werden. Ein erster pragmatischer Ansatz zur Zählung und Bewertung von CNT findet sich in diesem Heft (siehe Beitrag auf S. 477).

3 Ausblick

Diese verschiedenen Handlungsstränge müssen letztlich in die Erarbeitung von Branchenregelungen einfließen. Hier sollten auch die derzeitigen Diskussionsansätze zur pragmatischen Bewertung der Exposition am Arbeitsplatz mittels einfacher Sicherheitsfaktoren für die alveolengängige Staubfraktion oder für bestehende Grenzwerte nicht nanoskaliger Materialien mit spezifischer Toxizität aufgegriffen werden. Die Unfallversicherungsträger haben sich in ihrem Positionspapier [28] dazu verpflichtet, pragmatische Branchenregelungen zu erarbeiten und werden darin die zuvor genannten Ansätze verarbeiten.

Literatur

- [1] DIN ISO/TS 27687: Nanotechnologien – Terminologie und Begriffe für Nanoobjekte – Nanopartikel, Nanofaser und Nanoplättchen (ISO/TS 27687:2008); Deutsche Fassung CEN ISO/TS 27687:2009. Berlin: Beuth 2009.
- [2] DIN 33897: Arbeitsplatzatmosphäre – Routineverfahren zur Bestimmung des Staubungsverhaltens von Schüttgütern: Teil 1: Grundlagen (Ausg. 2007); Teil 3: Verstaubung in ruhender Luft (Ausg. 2007); Teil 4: Wiederholter Fall im Querstrom (Ausg. 2009). Berlin: Beuth.
- [3] DIN EN 15051: Arbeitsplatzatmosphäre – Messung des Staubungsverhaltens von Schüttgütern – Anforderungen und Referenzprüfverfahren. Berlin: Beuth 2006.
- [4] E DIN EN 15051: Exposition am Arbeitsplatz – Messung des Staubungsverhaltens von Schüttgütern: Teil 1: Anforderungen und Auswahl der Prüfverfahren; Teil 2: Verfahren mit rotierender Trommel; Teil 3: Verfahren mit kontinuierlichem Fall. Berlin: Beuth 2011.
- [5] Bach, S.; Schmidt, E.: Ein Vergleich zweier Sedimentationsverfahren zur Bestimmung des Staubungsverhaltens von Pulvern. Chem.-Ing.-Techn. 80 (2008) Nr. 3, S. 343-349.
- [6] DIN EN 481: Arbeitsplatzatmosphäre; Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel. Berlin: Beuth 1993.
- [7] Donaldson, K.; Seaton, A.: A short history of the toxicology of inhaled particles. Part. Fibre Toxicol. 9 (2012), S. 13.
- [8] Ferin, J.; Oberdörster, G.; Penney, D. P.: Pulmonary retention of ultrafine and fine particles in rats. Am. J. Respir. Cell. Mol. Biol. (1992) Nr. 6. S. 535-542.
- [9] Riediger, G.; Möhlmann, C.: Ultrafeine Aerosole an Arbeitsplätzen. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 61 (2001) Nr. 10, S. 429-434.
- [10] Möhlmann, C.: Ultrafeine Aerosole am Arbeitsplatz. In: IFA-Handbuch Sicherheit und Gesundheitsschutz am Arbeitsplatz (Kennzahl 120 130). Lfg. 2/2007, IX/2007. 2. Aufl. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, Berlin. Berlin: Erich Schmidt – Losebl.-Ausg. 2003.
- [11] Möhlmann, C.: Vorkommen ultrafeiner Aerosole an Arbeitsplätzen. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 65 (2005) Nr. 11/12, S. 469-471.
- [12] Blome, H.; Pflaumbaum, W.; Berges, M.: Von den Technischen Richtkonzentrationen zu den Arbeitsplatzgrenzwerten der neuen Gefahrstoffverordnung. Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 65 (2005) Nr. 1/2, S. 23-30.
- [13] Technische Regel für Gefahrstoffe: Abgase von Dieselmotoren (TRGS 554). GMBL. (2008) Nr. 56-58, S. 1179-1212; zul. geänd. GMBL. (2009) Nr. 28, S. 604.
- [14] Technische Regel für Gefahrstoffe: Schweißtechnische Arbeiten (TRGS 558). GMBL. (2009) Nr. 12-14, S. 236-253.
- [15] Service, R.: Nanotoxicology. Nanotechnology grows up. Science (2004) Nr. 304, S. 1732-1734.
- [16] Maynard, A. D.; Warheit, D. B.; Philbert, M. A.: The new toxicology of sophisticated materials: Nanotoxicology and beyond. Toxicol. Sci. 120(S1) (2011) S. 109-129.
- [17] Pelzer, J.; Bischof, O.; van den Brink, W.; Fierz, M.; Gnewuch, H.; Isherwood, H.; Kasper, M.; Knecht, A.; Krinke, T.; Zerrath, A.: Geräte zur Messung der Anzahlkonzentration von Nanopartikeln – Aktueller Überblick über die Messtechnik. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 70 (2010) Nr. 11/12, S. 469-477.
- [18] Brouwer, D.; Berges, M.; Virji, M. A.; Fransman, W.; Bello, D.; Hodson, L.; Gabriel, S.; Tielemans, E.: Harmonization of measurement strategies for exposure to manufactured nano-objects; Report of a workshop. Ann. Occup. Hyg. 56 (2012) Nr. 1, S. 1-9.

- [19] Empfehlungen der Kommission vom 18. Oktober 2011 zur Definition von Nanomaterialien. ABl. EU (2011) Nr. L 275, S. 38-40.
- [20] Questions and answers on the Commission Recommendation on the definition of nanomaterial. MEMO/11/704. Hrsg.: Europäische Kommission, Brüssel 2011. <http://europa.eu/rapid/pressReleasesAction.do?reference=MEMO/11/704&format=HTML&aged=1&language=EN&guiLanguage=fr>
- [21] Maßstäbe zur Beurteilung der Wirksamkeit von Schutzmaßnahmen – Grenzwerte in Deutschland. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, Berlin. www.dguv.de/ifa, Webcode: d90539.
- [22] *van Broekhuizen, P.; van Broekhuizen, F.; Cornelissen, R.; Reijnders, L.*: Workplace exposure to nanoparticles and the application of provisional nanoreference values in times of uncertain risks. *J. Nanopart. Res.* 14 (2012), S. 770.
- [23] Occupational exposure to titanium dioxide (NIOSH Current Intelligence Bulletin 63). DHHS (NIOSH) Publication No. 2011160. Hrsg.: National Institute for Occupational Safety and Health, Atlanta, USA, 2011.
- [24] Substance Overview for Dust, general threshold limit value (respirable fraction, biopersistent granular dust). The MAK Collection for Occupational Health and Safety. Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Weinheim: John Wiley 2012. doi:10.1002/35276004.mbe 0230fst
- [25] Risikowerte und Exposition-Risiko-Beziehungen für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen. Bekanntmachung zu Gefahrstoffen (BekGS 910). Ausg. 6/2008. Zul. geänd. GMBI. (2010) Nr. 34, S. 747.
- [26] Schutzmaßnahmen bei ultrafeinen Aerosolen und Nanopartikeln am Arbeitsplatz. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, Berlin. www.dguv.de/ifa, Webcode: d90518.
- [27] *Schulte, P. A.; Murashov, V.; Zumwalde, R.; Kuempel, E. D.; Geraci, C. L.*: Occupational exposure limits for nanomaterials: state of the art. *J. Nanopart. Res.* 12 (2010) Nr. 6, S. 971-987.
- [28] Verantwortungsvoller Umgang mit Nanomaterialien – Position der gesetzlichen Unfallversicherung. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, Berlin 2010. <http://www.dguv.de>, Webcode d105232.