



Miljø- og Fødevarerministeriet
Miljøstyrelsen

Frigivelse af nano- materialer fra pro- dukter

Miljøprojekt nr. 1800, 2015

Titel:

Frigivelse af nanomaterialer fra produkter

Forfattere:

Frans Møller Christensen 2
Antti Joonas Koivisto 1
Kirsten Inga Kling 1
Alexander Christian Østerskov Jensen 1
Asger Wisti Nørgaard 1
Anna Brinch 2
Keld Alstrup Jensen 1

1 Det Nationale Forskningscenter for Arbejdsmiljø (NFA)
2 COWI A/S

Udgiver:

Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K
www.mst.dk

År:

2015

ISBN nr.

978-87-93352-93-3

Ansvarsfraskrivelse:

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse

Indhold

Indhold	3
Forord	5
Sammenfatning og konklusion	6
Summary and conclusion	8
1. Introduktion	11
1.1 Baggrund	11
1.1.1 Lovgivningen.....	11
1.1.2 Vejledningen	11
1.1.3 Projektets fokus.....	12
1.2 Formål	12
1.3 Tekniske forkortelser	12
1.4 Terminologi.....	12
2. Metodisk tilgang	14
2.1 Videnopbygning	14
2.1.1 Litteratur-studie og interessent-dialog.....	14
2.1.2 Eksperimenter.....	14
3. Resultater	16
3.1 Litteratur-studie og interessent-dialog.....	16
3.1.1 Frigivelse fra artikler under brug	16
3.1.2 Nanomaterialer i blandinger	19
3.2 Test af frigivelse fra produkter i fem case-studier	23
3.2.1 Anvendelse af skocreme	23
3.2.2 Tegning med farvekridt på tavle.....	24
Omhældning af cementblanding.....	25
3.2.3 Rengøring af flise	26
3.2.4 Slibning på malet overflade.....	26
3.2.5 Generelle kommentarer til de gennemførte cases	27
Liste over forkortelser	29
Referencer	31

[Download bilag \(se separat Appendix report\)](#)

Appendix 1: Release of ENM following wear and tear and mechanical impact of articles

Appendix 2: State of nanomaterials in liquid dispersions and powder products

Appendix 3: Experiments

Forord

Nærværende projekt er igangsat med det formål at bidrage til en uddybning af frigivelseskriteriet i reglerne om nanoproduktregistret jf. "Bekendtgørelse om register over blandinger og varer, der indeholder nanomaterialer samt producenter og importørers indberetningspligt til registeret" (BEK nr. 644/2014).

Projektet er gennemført af COWI A/S i samarbejde med det Nationale Forskningscenter for Arbejdsmiljø (NFA) i perioden april – september 2015.

Projektet har været fulgt af en styregruppe bestående af:

- Frans Møller Christensen, COWI A/S (Projektleder)
- Keld Alstrup Jensen, NFA
- Katrine Bom, Miljøstyrelsen, Kemikaliekontoret
- Vivi Johansen, Miljøstyrelsen, Kemikaliekontoret
- Flemming Ingerslev, Miljøstyrelsen, Kemikaliekontoret

Afrapporteringen er af praktiske årsager delt i en appendix-rapport og nærværende hovedrapport, som summerer resultaterne fra appendix-rapporten. Appendix-rapporten indeholder detaljerede litteratur-studier og fuld afrapportering for de i projektet gennemførte eksperimenter.

Sammenfatning og konklusion

Baggrund

Under overskriften "Bedre styr på nanomaterialer" har Miljøstyrelsen iværksat en række projekter, der sigter på at undersøge og generere ny viden om forekomsten af nanomaterialer i produkter på det danske marked og vurdere potentielle risici for forbrugerne og miljøet. Denne rapport bidrager til denne videnopbygning ift. frigivelse af nanomaterialer fra produkter.

Som en del af "Bedre styr på nanomaterialer"-indsatsen har Miljøstyrelsen udarbejdet "Bekendtgørelse om register over blandinger og varer, der indeholder nanomaterialer samt producenter og importørers indberetningspligt til registeret" (BEK nr. 644/2014) (herefter bekendtgørelsen). Denne bekendtgørelse kræver under visse omstændigheder, at producenter eller importører af blandinger og varer/artikler (herefter samlet betegnet som "produkter"), som indeholder nanomaterialer, indberetter produkterne til Miljøstyrelsens nanoproduktregister.

Kriterierne for at være omfattet af denne indberetningspligt omfatter at produkterne sælges til private (forbrugere) og indeholder bevidst fremstillede nanomaterialer, som kan frigives under normal eller med rimelighed forventet brug. **Dette projekt fokuserer udelukkende på sidstnævnte kriterie, herefter benævnt "frigivelseskriteriet".**

"Vejledning om indberetning til det danske nanoproduktregister" (Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 5, 2014, herefter vejledningen), berører to problemstillinger i relation til frigivelseskriteriet:

- hvad der skal forstås ved frigivelse af nanomaterialer fra blandinger (er nanomaterialet frit i blandingen?)
- hvad der skal forstås ved frigivelse til omgivelserne i forbindelse med brug af produkter.

Der har været en del debat om frigivelseskriteriet, herunder vejledningens fortolkning.

Formål

Formålet med denne rapport er en teknisk-videnskabelig videnopsamling, som skal bidrage til forståelsen af frigivelseskriteriet og således danne beslutningsgrundlag for dets videre fortolkning.

Metodisk tilgang

Projektet har søgt at belyse følgende fem spørgsmål:

1. Om der frigives nanomaterialer fra varer/artikler i forbindelse med almindeligt slid (sol-lys/UV, vask mv.)
2. Om der frigives nanomaterialer fra varer/artikler, som udsættes for mekanisk bearbejdning (slibning, skæring mv.)
3. Om der frigives nanomaterialer til omgivelserne fra blandinger som indeholder nanomateriale, når de udsættes for en påvirkning ved anvendelse (såsom blanding af cement og spray-applikationer)
4. Hvorledes og hvor stærkt nanomaterialer er bundet i væskeformige blandinger
5. Hvorledes og hvor stærkt nanomaterialer er bundet i pulverformige blandinger.

Dette er søgt belyst gennem litteraturstudier og fem eksperimenter, som har undersøgt indhold af og/eller frigivelse af nanomaterialer fra følgende produkter: skocreme, farvekridt, cement, flise som

er overfladebehandlet med nanomateriale, og maling (nærmere bestemt slibning af en malet overflade).

Resultater

Varer/artikler

Litteraturstudiet viser, at man for de undersøgte "nanoprodukter" ikke kan udelukke, at de indeholdte nanomaterialer frigives, når man betragter hele den potentielle brugsfase. Resultaterne viser, at potentialet for frigivelse af nanomaterialer er afhængig af produkternes specifikke egenskaber/karakteristika, den specifikke brug og produkternes udsættelse for forvitring og mekanisk bearbejdning.

Test af frigivelse under simuleret anvendelse af produkter (case-studierne), viste ligeledes frigivelse eller potentiel frigivelse fra alle de undersøgte produkter.

Det er i litteraturen vist, at frie nanomaterialer kan frigives under mekanisk bearbejdning af kompositmaterialer af forskellig art (tekstil, plast, maling, cement, dental keramik) og ved slid/forvitring af plastprodukter og malinger (f.eks. ved udsættelse for UV-/sollys), specielt kombineret med mekanisk bearbejdning (hærdeplast, termoplast, maling).

Blandinger (pulvere og væsker)

Blandingskemi er et meget omfattende område med utallige kombinationsmuligheder og særlige forhold for de forskellige typer af blandinger. Litteraturstudiet gennemført i dette projekt skal betragtes som en introducerende indledning til området med fremhævede eksempler som fokuserer på produkter til coating af overflader.

Litteraturstudiet (underbygget af udsagn fra industri og forskere) viste, at nanomaterialer i industrielle væskeblandinger oftest er kemisk modificerede for at forbedre deres dispergeringsevne og stabilitet i suspensionen. Dispergeringen og stabiliteten af suspensionen kan være et resultat af etablering af molekulære netværk, hvor nanomaterialerne er bundet til væskematrixen med relativt svage kemiske bindinger. Men det virker dog til, at denne form for stabilisering ikke er almindeligt forekommende. Nanomaterialerne i væsker vil derimod normalt være fuldt ud mobile og dermed bevæge sig frit ved Brownsk diffusion (tilfældig bevægelse som skyldes at partiklerne kolliderer med atomer eller molekyler). Kemiske bindingstyper vil ofte være i form af van der Waals-kræfter (de svage tiltrækkende kræfter mellem molekyler) eller i mindre omfang hydrogenbindinger.

Gennemgangen af ISO definitioner viste også, at disse definitioner kan fortolkes til at foreslå at nanomaterialer i flydende medium skal anses for at være frie.

Der blev ikke umiddelbart identificeret relevant litteratur vedr. nanomaterialers binding til andre komponenter i pulverformige blandinger. For at opnå mere viden har projektet set på tilgængelig viden fra støvningstest af nanostrukturerede pulvere, som viser, at nanomaterialer hovedsageligt frigives som agglomerater, men frie enkeltpartikler kan også forekomme. Det i projektet gennemførte omhældningstest med cement påviste desuden frigivelse af frie, enkeltstående cementpartikler på ca. 100 nm og nogle meget fine ca. 10 nm-store partikler. Disse resultater indikerer, at nanomaterialer i en række pulvere ikke er stærkt bundet.

På basis af litteraturgennemgangen virker det sandsynligt, at frie nanomaterialer frigives til luften i forbindelse med spray-anvendelse af væsker indeholdende nanomaterialer.

Summary and conclusion

Background

Under the Agreement "Better Control of Nanomaterials" ("Bedre styr på nanomaterialer"), the Danish EPA has commissioned a number of projects aiming to investigate and generate new knowledge on the presence of nanomaterials in products on the Danish market and assess the possible associated risks to consumers and the environment. This report contributes to this knowledge generation in relation to release of nanomaterials from products.

As part of the "Better Control of Nanomaterials" effort the Danish EPA has prepared the "Order on a register of mixtures and articles that contain nanomaterials as well as the requirement for producers and importers to report to the register" ("Bekendtgørelse om register over blandinger og varer, der indeholder nanomaterialer samt producenter og importørers indberetningspligt til registeret") (BEK no. 644/2014). This Order requires under certain circumstances that producers or importers of mixtures and products/articles (hereinafter collectively referred to as "products"), which contains nanomaterials, report these products to the Danish EPA's nanoproductregister.

The criteria for being covered by this reporting obligation include that the products are sold to the general public (consumers) and contain manufactured nanomaterials that may be released during normal or reasonably foreseeable use. ***This project focuses solely on the latter criterion, hereinafter referred to as the "release criterion".***

The "Guideline for the Danish Inventory of Nanoproducts" (Guidance from the Danish Environmental Protection Agency no. 5, 2014; hereinafter referred to as the guidance) addresses two issues related to the release criterion:

- What should be understood by release of nanomaterials from (liquid) mixtures (is the nanomaterial free in a mixture?)
- What should be understood by release to the surroundings in connection with the use of products?

There has been some debate among stakeholders on the release criterion, including the interpretation presented in the guidance.

Purpose

The purpose of this report is a technical-scientific knowledge compilation, which attempt to contribute to the understanding of the release criterion and thus help in decisions regarding its further interpretation.

Methodological approach

The project addresses the following five questions:

1. Whether nanomaterials are released from articles in connection with normal wear (sunlight/UV, washing, etc.).
2. Whether nanomaterials are released from articles subjected to mechanical processing (grinding, cutting, etc.).
3. Whether nanomaterials are released to the surroundings from mixtures containing nanomaterials when these are subject to an impact during use (such as mixing of cement and spray applications)

4. How and how strong nanomaterials are bound in liquid mixtures.
5. How and how strong nanomaterials are bound in powder mixtures.

These questions were addressed through literature studies and five experiments, which have examined the content and/or release of nanomaterials from the following products: a shoe polish, a number of crayons, cement, a tile coated with a nanomaterial and a paint (more specifically release following sanding of a painted surface).

Results

Articles

The literature study shows that for the investigated "nanoproducts", it cannot be excluded that the contained nanomaterials may be released, when the entire potential use-phase is considered. The results show that the potential for release of nanomaterials depends on the specific properties/characteristics of the products, the specific use, as well as the degree to which the products are exposed to weathering and mechanical processing.

Studies of release under simulated use of products (case studies) also show release or potential release of nanomaterials from all the investigated products.

The literature review shows that free nanomaterials may be released during mechanical processing of composite materials of different kinds (textiles, plastics, paints, cements, dental ceramics) and during wear/weathering of plastic products and paints (e.g. during exposure to UV-/sunlight), especially in combination with mechanical processing (thermosets, thermoplastics, paints).

Mixtures (powders and liquids)

Mixture chemistry is a very comprehensive discipline with countless combinations and unique conditions for different types of mixtures. The literature study carried out in this project shall therefore be considered as an introduction to the area, with featured examples focusing on products for coating of surfaces.

The literature study (supported by statements from industry and researchers) show that nanomaterials in industrial liquid mixtures often are chemically modified to improve their dispersive-ness and stability in the suspension. The dispersion and the stability of the suspension may be a result of the establishment of molecular networks in which the nanomaterials are bound to the liquid matrix with relatively weak chemical bonds. It seems, however, that this kind of stabilization is not commonly encountered. Nanomaterials in liquids will usually be fully mobile and move freely by Brownian diffusion (random motion caused by the particle collisions with atoms or molecules). Chemical bonding types will often be in the form of van der Waals forces (the weak attractive forces between molecules), or to a lesser extent hydrogen bonds.

A review of ISO definitions also shows that these definitions can be interpreted to suggest that nanomaterials in liquid medium shall be considered to be free.

No relevant literature concerning the binding of nanomaterials to other components of powdered mixtures was identified within the scope of this project. Therefore, the project has investigated available knowledge from dust testing of nanostructured powders, which show that the nanomaterials are mainly released as agglomerates, but free individual particles may also be present. The pouring-test with cement conducted in this project also showed the release of free, individual cement particles of about 100 nm and some very fine particles with sizes around 10 nm. These results indicate that nanomaterials are not strongly bound in various types of powders.

Based on the literature review, it seems likely that free nanomaterials are released into the air in connection with spray-applications of liquids containing nanomaterials.

1. Introduktion

1.1 Baggrund

1.1.1 Lovgivningen

"Bekendtgørelse om register over blandinger og varer, der indeholder nanomaterialer samt producenter og importørers indberetningspligt til registeret" (BEK nr. 644/2014) (herefter bekendtgørelsen) kræver under visse omstændigheder, at producenter eller importører af blandinger og varer/artikler (herefter samlet betegnet som "produkter") indberetter produkter til Miljøstyrelsens nanoproduktregister.

Kriterierne for at være omfattet af denne indberetningspligt omfatter at produkterne sælges til private (forbrugere) og indeholder bevidst fremstillede nanomaterialer, som kan frigives under normal eller med rimelighed forventet brug. **Dette projekt fokuserer udelukkende på sidstnævnte kriterie, herefter benævnt "frigivelseskriteriet".**

Frigivelseskriteriet introduceres i bekendtgørelsens §2 "*...hvor selve nanomaterialet frigives under normal eller med rimelighed forventet brug af blandingen eller varen, eller hvor nanomaterialet ikke i sig selv frigives, men hvor stoffer i opløselig form, som er klassificerede som CMR-stoffer¹ eller som miljøfarlige stoffer...*".

§3 i bekendtgørelsen opremser en række undtagelser fra registreringspligten, herunder i §3, stk. 1(10): "*Varer, hvor nanomaterialet indgår i en fast matrix, medmindre slid, vask, brud og lignende normal brug af varen, medfører frigivelse af frit nanomateriale, jf. § 2.*"

§2 henviser til frigivelse af "*... selve nanomaterialet ...*", mens §3 henviser til "*... frigivelse af frit nanomateriale...*". Miljøstyrelsen har afklaret, at disse to formuleringer skal tolkes ens. Dog skal det bemærkes, at §3 udelukkende henviser til varer, mens §2 henviser til såvel varer som blandinger.

Miljøstyrelsen har også til dette arbejde afklaret at formuleringerne "*...under normal eller med rimelighed forventet brug...*" (§2) og "*..normal brug...*" (§3) skal tolkes ens.

1.1.2 Vejledningen

"Vejledning om indberetning til det danske nanoproduktregister", Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 5, 2014, herefter benævnt "vejledningen", berører frigivelseskriteriet, specielt i bilag 1, afsnit 7 (p. 23) og i forbindelse med en række af de konkrete eksempler i bilag 2.

Vejledningen adresserer to problemstillinger i relation til frigivelse:

- hvad der skal forstås ved frigivelse i forbindelse med blandinger som sådan, og
- hvad der skal forstås ved frigivelse i forbindelse med brug af produkter.

Denne rapport skal bidrage til beslutningsgrundlaget for, hvorvidt disse dele af vejledningen skal opdateres.

¹ Engelsk forkortelse for kræftfremkaldende, mutagene og reproduktionstoksiske stoffer

1.1.3 Projektets fokus

På side 23 i vejledningen specificeres det, at flydende produkter skal indberettes "...da nanomaterialet er frit i den flydende matrice og kan frigives under håndtering og brug...".

Denne formulering har været genstand for debat, da det er blevet betvivlet, om nanomaterialer i alle flydende matricer skal anses for at være frie.

Det har således været en del af projektets opgave at søge at udrede, hvorledes nanomaterialer forekommer i flydende blandinger, herunder hvordan og hvor stærkt de er bundet til andre komponenter, samt komme med overvejelser om, hvordan frigivelseskriteriet kan tolkes for nanomaterialer som forekommer i flydende blandinger.

Pulver-blandinger er ikke på samme måde specifikt adresseret i vejledningen, men har i projektet været behandlet på samme måde som beskrevet ovenfor for blandinger.

Ovenstående omhandler blandinger såsom rengøringsmidler, smøremidler og cement-produkter, hvor blandingen anvendes uden forudgående håndtering eller ændring af indholdet af nanomaterialer.

Det har også været undersøgt om håndtering af blandinger, såsom blanding af cement, vil frigive nanomaterialer. Herunder har spray-produkter været undersøgt specifikt, da væsken i spray-beholderen ikke anvendes umiddelbart, men i forbindelse med tryk frigives fra spray-beholderen i form af aerosoler.

I varer/artikler er nanomaterialet som udgangspunkt bundet i en fast matrice. Projektet har søgt at afdække, hvad der vides om frigivelse af nanomaterialer fra sådanne produkter, dels i forbindelse med almindeligt slid, herunder f.eks. ved udsættelse for sollys/UV-belysning, vask og ældning, dels ved decideret mekanisk bearbejdning, såsom slibning og skæring.

1.2 Formål

Formålet med denne rapport er en teknisk-videnskabelig videnopsamling som skal bidrage til forståelsen af frigivelseskriteriet og således danne beslutningsgrundlag for den videre fortolkning.

1.3 Tekniske forkortelser

Det skal nævnes, at der i afrapporteringen anvendes en del forkortelser, ikke mindst for eksperimentelle metoder. Bagest i rapporten findes derfor en forkortelsesliste.

1.4 Terminologi

Diskussion af "frigivelse" af nanomaterialer og "frit nanomateriale" berører bl.a. hvorledes et nanomateriale er bundet til andre komponenter. I den sammenhæng anvendes følgende begreber²:

»**Agglomerat**«: en samling løst bundne partikler eller aggregater, hvor det resulterende eksterne overfladeområde svarer til summen af de enkelte komponenters overfladeområde

»**Aggregat**«: en partikel, der består af tæt bundne eller sammensmeltede partikler.

Det kan i nogle tilfælde være svært at skelne agglomerering og aggregering i praksis.

² Dette afsnit er baseret på definitioner i "Kommissionens henstilling af 18. oktober 2011 om definitionen af nanomaterialer" (2011/696/EU). <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DA/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011H0696&from=EN>

De oprindelindelige partikler som agglomerater og aggregater dannes af refereres ofte til som »**Ubundne partikler**« eller »**Primærpartikler**«.

»**Nanomateriale**«: Europakommission har publiceret en såkaldt henstilling (recommendation) til definition af nanomateriale, som myndigheder mv. anbefales at anvende i relation til f.eks. lovgivning. I tråd med dette definerer bekendtgørelsen om nanoproduktregistret nanomateriale på linje med den foreslåede EU definition. Denne definition tilsiger at et materiale er et nanomateriale, når mere end 50% af antallet af *primærpartiklerne* er mellem 1 og 100 nanometer. Det skal understreges, at definitionen ikke refererer til størrelsen af agglomerater og aggregater, men til størrelsen af de primærpartikler som agglomerater/aggregater består af.

Som udgangspunkt er et nanomateriale således defineret som frit, selvom det har dannet agglomerater og aggregater "med sig selv".

På den anden side anses et nanomateriale ikke som udgangspunkt som frit, hvis det har reageret med andre komponenter i et pulver eller en væske og slet ikke, når det optræder i en fast matrix.

I den resterende afrapportering er det således vigtigt at holde for øje, om der fokuseres på nanomaterialet som sådan eller på, hvordan nanomaterialet har reageret med andre komponenter.

2. Metodisk tilgang

2.1 Videnopbygning

En væsentlig del af projektets aktiviteter har fokuseret på at opbygge viden omkring emnet ”frigivelse af nanomaterialer fra forbrugerprodukter”.

Det er sket dels gennem et litteraturstudie, dels gennem en række eksperimentelle case-studier.

I overensstemmelse med projektets fokus har aktiviteterne overordnet søgt at belyse følgende fem spørgsmål:

1. Om der frigives nanomaterialer fra varer/artikler i forbindelse med almindeligt slid (sol-lys/UV, vask mv.).
2. Om der frigives nanomaterialer fra varer/artikler, som udsættes for mekanisk bearbejdning (slibning, skæring mv.).
3. Om der frigives nanomaterialer til omgivelserne fra blandinger som indeholder nanomateriale, når de udsættes for en påvirkning ved anvendelse (såsom cement-blanding og spray-applikationer).
4. Hvorledes og hvor stærkt nanomaterialer er bundet i væskeformige blandinger for at adressere spørgsmålet om de kan betragtes som "frie" i selve væsken
5. Hvorledes og hvor stærkt nanomaterialer er bundet i pulverformige blandinger for at adressere spørgsmålet om de kan betragtes som "frie" i selve pulver-blandingen

2.1.1 Litteratur-studie og interessant-dialog

Litteraturstudiet af situation 1 til 3 ovenfor har i stor udstrækning bygget på artikler og rapporter vedrørende forsøg/eksperimenter, som typisk er gennemført under kontrollerede laboratorieforhold. De detaljerede resultater fra dette litteraturstudie er rapporteret i Appendix 1, hvor også den anvendte søgestrategi er beskrevet.

Litteraturstudiet af situation 4 og 5 ovenfor har mere grundlæggende omhandlet, hvorledes nanomaterialer forekommer og er bundet i væsker og pulvere. Resultaterne af denne aktivitet beskriver, hvordan partikler, nanomaterialer og blandinger defineres af standardiseringsorganer, typer af fysisk-kemiske bindinger imellem partikulære materialer i blandinger og suspensioner, samt resultater fra eksperimentelle studier. Disse beskrivelser er blevet anvendt tilsammen til at forstå, hvor frit eller fast et nanomateriale er bundet i en blanding. En række interessenter har bidraget til forståelse af disse forhold, men grundet projektets korte varighed har ikke alle konsulterede interessenter kunnet nå at levere input til projektet. De detaljerede resultater fra disse aktiviteter er rapporteret i Appendix 2, hvor også den anvendte søgestrategi og tilgang i øvrigt er beskrevet.

Hovedrapportens afsnit 3.1, summerer hvad litteraturstudierne har vist.

2.1.2 Eksperimenter

Som supplement til litteraturstudiet, har projektet gennemført frigivelsestest af nanomaterialer fra produkter i fem case-studier. Produkterne til disse case-studier er udvalgt i samarbejde med Miljøstyrelsen. Et overblik over valgte produkter/eksperimenter er angivet i Tabel 1 med en indikation af, hvilke af de fem overordnede situationer, den pågældende case skulle bidrage til forståelse af.

TABEL 1

OVERSIGT OVER HVORLEDES DE GENNEMFØRTE EKSPERIMENTER SKAL BIDRAGE TIL FORSTÅELSE AF FRIGIVELSESKRITERIET

	1. Artikler - slid	2. Artikler – mekanisk påvirkning	3. Blandinger – frigivelse til omgivelserne	4. Nanomateriale i flydende blanding	5. Nanomateriale i pulverblanding
Skocreme			X	X	
Farvekridt*			X		
Cement			X		X
Flise med nano-TiO ₂ overflade	(X)	(X)			
Slibestøv fra malet overflade	(X)	X			

* REACH vejledningen om stoffer i artikler beskriver grænsetilfælde, hvor det er svært at afgøre om et produkt er en blanding eller en vare/artikel. På basis af vejledningen (herunder eksempel 2 vedr. "Wax crayons") må et farvekridt anses for at være en blanding og ikke en vare/artikel. Kilde: REACH guidance on requirements for substances in articles. http://echa.europa.eu/documents/10162/13632/articles_en.pdf

Eksperimenterne har været gennemført ved at måle frigivne materialer/partikler med direkte visende instrumenter under simuleret anvendelse af produkterne efterfulgt af forskellige mikroskopiske og kemiske analyser af såvel produkter som opsamlede prøver. Karakteriseringen er primært foretaget med "state-of-the-art" udstyr egnet til detektion af nanomaterialer og deres forekomst og koncentration i luft, væsker, pulvere og materialer. Analyserne blev primært foretaget som screenings- og detektionstests. Analyserne blev ikke gennemført med det formål at foretage fuld identifikation af nanomaterialerne i produkterne, da dette ikke var en del af opdraget.

Anvendte forsøgspstillinger og analytiske metoder er beskrevet i Appendix 3, som også indeholder den detaljerede afrapportering af resultaterne.

Et resumé af resultaterne fra de gennemførte eksperimenter kan findes i hovedrapportens afsnit 3.2.

3. Resultater

3.1 Litteratur-studie og interessent-dialog

3.1.1 Frigivelse fra artikler under brug

Frigivelse af nanomateriale fra artikler under normal eller med rimelighed forventet brug blev i første omgang undersøgt gennem et omfattende litteraturstudie, hvor i alt 89 frigivelsesscenarier beskrevet i 82 publikationer blev opdelt på forskellige produktgrupper og gennemgået.

Resultaterne fra litteraturstudiet er opsummeret i Tabel 2, ved kvalitativ beskrivelse af det generelle potentiale for frigivelse af nanomaterialer fra de identificerede produktgrupper. Denne tabel og de opsummerede resultater kan dog kun anses som værende indikative, da antallet af studier, hvor potentialet for frigivelse undersøges, er lavt, i betragtning af variationen af de forskellige tilgængelige produkter og de anvendte nanomaterialer. Det fulde litteraturstudium er præsenteret i Appendix 1.

Den identificerede litteratur blev inddelt ift. følgende produktkategorier:

- Tekstiler
- Hærdeplast
- Termoplast
- Cement/beton
- Keramiske materialer (dentale)
- Keramiske overflader/filtre
- Malede/coatede overflader
- Vaskemaskiner
- Spray
- Diverse

Som en overordnet konklusion fra analysen, *kan* bevidst fremstillede nanomaterialer frigives fra alle ovennævnte produktkategorier på et eller andet tidspunkt i forbindelse med deres forventede anvendelse, slitage eller forvitring. Det kan dog ikke derudaf konkluderes at alle produkter i virkeligheden vil frigive nanomaterialer, da frigivelsen afhænger af den givne anvendelse af det enkelte produkt. For alle produktkategorier, undtagen sprays, bestod de frigivne partikler primært af matrix indeholdende indkapslede eller delvist indkapslede nanomaterialer.

For spray på både pumpe- og trykflaske, blev de tilsatte nanomaterialer i de fleste studier observeret i luften, fri af solvent, som hurtigt fordamper og efterlader den partikulære fase fri af bæremediet.

Frigivelse af nanomaterialer blev også konstateret ved vask af tekstiler indeholdende nanomaterialer, samt ved brug af vaskemaskiner indeholdende nanosølv (se Tabel 2). Frigivelsen fra tekstiler og vaskemaskiner var til vaskevandet.

TABEL 2

OVERBLIK OVER RESULTATERNE AF LITERATURGENNEMGANGEN (APPENDIX 1) I FORHOLD TIL FRIGIVELSE AF FRIE NANOMATERIALER (NM) ELLER AF OPLØSELIGE STOFFER MED CMR/MILJØFARLIGE EGENSKABER (CMR-N).

Produkt- /artikelgruppe	Brug / udvaskning	Mekanisk bearbejdning	UV-lys	UV-lys og regn/afvaskning	Mekanisk stress efter forvitring
Tekstiler og stoffer (11 studier) (Undersøgte NM: Ag, SiO ₂ , TiO ₂ , nano-ler)	Kan forekomme; CMR/N ioner (vask; udvaskning)*	Mulig (vist i et enkelt studie med usikre data)	NA	NA	NA
Hærdeplast (19 studier) (Undersøgte NM: CNT, CNF, grafen, SiO ₂ , TiO ₂)	NA (ingen data om frigivelse af CMR/N ioner, begrænset data)	Kan forekomme (ca. halvdelen af studierne)	Kan forekomme (verificeret i 1 studie og mulig i 2 ud af 5 studier)	Utilstrækkelige data (begrænset antal publikationer)	Mulig (1 studie, der viser mulig frigivelse)
Termoplast (23 studier) (Undersøgte NM: C ₂₀ H ₁₂ N ₂ O ₂ , CB, CNT, Ag, Cu, CdSe/ZnS, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ @Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZnO, BaSO ₄ , talk, ler, nano-ler)	Frigivelse af CMR/N ioner; ingen frigivelse af NM; begrænset data)	Ingen tydelige beviser for frigivelse af NM	Kan forekomme, men synes at ske sjældent	NA	Kan forekomme, men synes at ske sjældent
Cement / beton (3 studier) (Undersøgte NM: CNT, SiO ₂ , CSH)	NA (begrænset data)	Kan forekomme (2 studier i alt, ét studie med tydelige beviser, ét studie med usikre data)	NA	NA	Utilstrækkelige data
Tand-(dental) keramik (2 studier) (Undersøgte NM: Ag, SiO ₂ , ZrO ₂ ; Ca ₃ [PO ₄] ₂)	Utilstrækkelige data	Kan forekomme (1 ud af 1 studie med tydelig beviser)	NA	NA	NA
Keramiske overflader og filtre (2 studier) (Undersøgte NM: Ag)	Ingen NM; Frigivelse af CMR/N ioner (2 ud af 2 undersøgelser; begrænset data)	NA	NA	NA	NA

Produkt- /artikelgruppe	Brug / udvaskning	Mekanisk bearbejdning	UV-lys	UV-lys og regn/afvaskning	Mekanisk stress efter forvitring
Malede og coatede overflader (19 studier) (Undersøgte NM: C ₂₀ H ₁₂ N ₂ O ₂ , CB, Ag, Cu, SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ @Fe ₂ O ₃ , ZnO, BaSO ₄ , kaolinit)	Ja (slitage)	Kan forekomme, afhængig af forhold og type	NA	Frigivelse generelt observeret	Frigivelse generelt observeret
Vaskemaskine (1 studie) (Undersøgte NM: Ag)	Ja; CMR/N ioner (1 af 1 studie; begrænset data)	NA	NA	NA	NA
Sprays (9 studier) (Undersøgte NM: polymerer, (blandinger af Mg, Al, Ca, Zn, Cu Cu, O, F), Ag, TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , AlCl ₃ , SiO ₂ , Fe _x O _y , Fe ₂ O ₃ , ZnO, Mg _x Si _y O _z)	Ja (spray)	NA	NA	NA	NA

*Resultaterne er domineret af studier af Ag NM; NA: Data ikke relevante eller ingen kilder fundet.

Mekanisk bearbejdning (boring, slibning, oversavning mv.) af de undersøgte nanokompositter (hærdeplast, termoplast, malede/coatede overflader, beton, dental keramik) havde alle et potentiale for frigivelse af frie nanomaterialer. For hærdeplast bestod det frigivne materiale hovedsageligt af den pågældende matrice med og uden nanomaterialer, men i 4 ud af 9 studier blev der også observeret frigivelse af frit nanomateriale (adskilt fra matricen). Mekanisk bearbejdning af termoplast viste lignende resultater dog med færre eksempler af produkter, der frigiver frie nanomaterialer. Hvad angår frigivelse af nanomaterialer fra malede eller i øvrigt NM-behandlede overflader viste litteraturstudiet at nanomaterialer kan adskilles og afgives fra matricen ved slid eller afskrabning af selv ny-behandlede overflader. Sandslibning kan også medføre frigivelse af frie nanomaterialer tilsat malingen. Disse støvpartikler bestod dog, i masse, i de fleste tilfælde af fragmenter med aggreger og agglomerater af forskellige komponenter fra coatingen.

Nanokompositter og overfladebehandlinger (termoplast, hærdeplast og malinger) viser sig også at kunne frigive nanomaterialer under nedbrydning i forvitringstest (udsættelse for kunstig sollys kombineret med simuleret påvirkning af regn eller overrisling med vand i laboratorietest). Frigivelsen anses dog først at blive signifikant, når forvitringen bliver kombineret med en mekanisk påvirkning. Det er dog en vigtig observation at påvirkning af sollys typisk medfører til nedbrydning af produkternes matrix, hvorved de indeholdte nanomaterialer ophobes på produktets overflade og danner en skorpe. Derfor kan frigivelsen af nanomaterialer ved mekanisk slid eller bearbejdning (f.eks. slibning) på forvitrede produkter at være højere end for nye produkter. Resultaterne fra de

undersøgte forvitringstest viser derfor at det er vigtigt at inkludere evaluering af forvitring for produkter, der anvendes udendørs eller på anden vis udsættes for UV- eller sollys i væsentligt omfang.

Frigivelse er evident for plastprodukter, der indeholder nanomaterialer som kan frigive særligt sundhedsfarlige - eller miljøfarlige stoffer (CMR/N) på ionisk form, mens frigivelse af frit nanomateriale på partikelform afhænger af produktanvendelse og slitage.

I forhold til frigivelseskriteriet viser litteraturstudiet altså, at man for alle undersøgte produkttyper ved en grundig evaluering med betragtning af hele brugsfasen (se Tabel 2) ikke kan udelukke, at produkterne kan frigive frie nanomaterialer og/eller ioner fra stoffer, der er klassificerede som CMR/N stoffer, hvis denne type nanomateriale indgår i produktet. Resultaterne viser at potentialet for frigivelsen af nanomaterialer er afhængig af produkternes specifikke egenskaber/karakteristika, den specifikke anvendelse samt eventuel forvitring/nedbrydning og mekanisk bearbejdning.

3.1.2 Nanomaterialer i blandinger

I dette projekt inkluderer blandinger flydende og pulverformige produkter, der består af to eller flere faser, hvoraf mindst den ene fase er et bevidst fremstillet nanomateriale. Eksempler på denne gruppe af produkter er rengøringsmidler, smøremidler, cement-produkter, hvor blandingen anvendes direkte.

I henhold til Miljøstyrelsens vejledning er der indberetningspligt for flydende produkter mens blandinger af pulvermaterialer ikke er diskuteret specifikt i vejledningen. Der er dog rejst spørgsmål om, hvorvidt nanomaterialer kan betragtes som frie i blandingen og derved skal være indberetningspligtige. Dette diskuteres specielt for de tilfælde, hvor de bevidst fremstillede nanomaterialer er i forbindelse med molekyler eller andre materialer. Derfor forsøges det i dette afsnit at udrede hvorledes nanomaterialer forekommer i flydende og pulverformige blandinger, herunder hvordan og hvor stærkt de er bundet til andre komponenter. Afsnittets resultater er baseret på et mere detaljeret review præsenteret i Appendix 2.

3.1.2.1 Definition og forekomst af nanomaterialer i blandinger

Den danske bekendtgørelse definerer nanomateriale på linje med EU's anbefaling på området og adskiller sig på en række punkter fra ISO's definition af nanomateriale.

Bekendtgørelsen eller EU definitionen berører ikke hvorledes nanomaterialer i blandinger skal defineres/betragtes. Dette forhold berøres af en række ISO definitioner, som diskuteres i det følgende. **Det følgende skal således ikke opfattes som en undersøgelse af hvorledes et nanomateriale skal forstås ift. bekendtgørelsen, men som et supplement til forståelsen af nanomaterialer i en blanding.**

ISO har beskrevet flere relevante former for pulver- og væskeformige blandinger med nanomaterialer. De specificerer at flydende nanodispergeringer og pulvere begge er nanostrukturerede materialer (Figur 2.1; Appendix 2), hvor der er et vist niveau af organiserede relationer mellem nanoobjekterne og/eller molekyler i dispergeringen mens nanosuspensioner indeholder nanoobjekter, som ikke er organiseret i forhold til hinanden eller molekyler i dispergeringen. Baseret på denne indgangsvinkel definerer ISO:

- **(Flydende) Nanodispergering:** Et heterogent materiale, hvori nanoobjekter eller en nanofase er dispergeret i en flydende fase med en anden sammensætning (ISO/TS 80004-4:2011(E))
- **Nanosuspension:** Flydende nanodispergering, hvor den dispergerede fase er et fast stof (ISO/TS 80004-4:2011(E))
- **Nano-emulsion:** Flydende nanodispergering, hvori der forekommer mindst en væskebaseret nanofase (ISO/TS 80004-4:2011(E)).

- **Nano-aerosol:** Flydende nanodispergering med mindst en væskeformig eller partikulær nano-fase [nano-objekt] i en gasformig matrix suspension (ISO/TS 80004-4:2011(E)).

Det skal bemærkes at disse ISO definitioner beskriver nanomaterialer (nano-objekter) i væsker som separate faser ligesom i luft (ISO/TS 80004-4:2011E). Endvidere kan man konsultere et underkriterie i ISO 14644-6:2007, som definerer at en partikel skal kunne bevæge sig som en enhed. Baseret på denne definition kunne man argumentere for at partikler som bevæger sig som en enhed i medier, såsom luft og væsker kan anses for at være frie.

Der kunne modsat argumenteres for at nanomaterialer, som er kemisk funktionaliserede og/eller kemisk forbundet med det kontinuerte væskemedium (altså f.eks. molekylært kemisk funktionaliserede nano-objekter der er kemisk forbundet med væskemediet med en kovalente bindinger), ikke skal betragtes som frie nanomaterialer. Som udgangspunkt vil et sådant materiale dog også i henhold til ISO være defineret som et nanomateriale; altså nano-objekter dispergeret i et flydende medium (en nanodispergering eller nanosuspension). Derfor kan et argument om at nanomaterialer er coatede eller kemisk funktionaliserede ikke bruges principielt som et argument for at nanomaterialet er bundet ift. ISO definitionerne. Dog kan man forestille sig høj-viskøse væsker og/eller kemiske bindinger eller tilstedeværelse af andre partikulære eller molekylære stoffer i væskematrixer, reelt kan forhindre nanomaterialerne i at være frie.

Forfatterne til denne rapport har endvidere den forståelse at EU definitionen af et nanomateriale og dermed også definitionen af et nanomateriale i bekendtgørelsen skal opfattes til at være inklusiv en evt. coating/funktionalisering. Dette er derfor antaget i denne rapport.

Det er ligeledes forfatternes opfattelse, at der i regi af REACH pågår diskussioner om, hvornår et coated/funktionaliseret nanomateriale skal opfattes som et stof eller som en blanding af det ucoatede/pristine nanomateriale og coatingen/funktionaliseringen. Forfatterne har ikke forholdt sig yderligere til om dette kunne have indflydelse på fortolkningen af nanomateriale i Miljøstyrelsens bekendtgørelse, som jo i bilag 1 henviser til om nanomaterialet er registreret under REACH.

I pulverformige blandinger er situationen lidt anderledes. Pulverformige blandinger med nanomaterialer kan bestå af to eller flere forskellige faser, hvor den ene fase er et nanomateriale og den eller de andre faser kan være større partikulære materialer og/eller molekylære forbindelser. Iht. ISO/TR 12802:2010(E), klassificeres pulvere med nano-objekter som nanostrukturerede materialer (Figure 2.1 Appendix), men blandinger er ikke adresseret specifikt.

3.1.2.2 Dispergering og karakteristika af nanomaterialer i blandinger

For at få en dybere forståelse for væske og pulverbaserede blandinger blev der i Appendix 2 foretaget en gennemgang af den videnskabelige litteratur for at belyse hvordan nanomaterialer dispergeres og stabiliseres i væskebaserede blandinger og disse blandingers karakteristika. Tilsvarende blev den videnskabelige litteratur gennemført for publikationer angående nanomaterialers fysiske karakteristika i produkter af pulverformige blandinger. Der blev fundet en del relevant litteratur for væskeblandinger men ingen der fokuserede på karakteristikkene af pulverformige blandinger. Pulvere blev derfor adresseret på et mere overordnet niveau.

Pulvere

Partikler på pulverform er velkendte for at have stor evne til at klumpe sammen (agglomerere og aggregere). Der findes flere forskellige agglomererings-mekanismer. Schneider og Jensen (2009) opsummerede, at partikler kan agglomerere pga. elektrisk ladninger (f.eks. elektrostatiske van der Waals bindinger), magnetiske egenskaber (ferromagnetisme); fysisk-fastlåsning (f.eks. sammenfiltring), eller bro-binding (f.eks. væskefilm eller fedtede coatings). Nogle af disse bindinger kan brydes relativt let ved mekanisk påvirkning, mens andre kræver stor energi.

Derfor kan der ikke let laves en fysisk baseret beslutning om, hvorvidt nanomaterialer i pulverblandinger skal opfattes som frie nanomaterialer i blandinger.

Givet den begrænsede viden om bindingen af nanomaterialer i pulvere, blev det besluttet også at se på resultater fra støvningstest af industrielle blandinger med nanomaterialer, da resultaterne kan sige noget om hvor stærkt nanomaterialerne er bundet i pulveret. De enkelte identificerede studier, viser at nanomaterialer overvejende frigives som agglomerater og aggregater af de individuelle nano-objekter, men ikke-aggregerede nano-objekter forekommer også i støvet. Dette understøtter de teoretiske betragtninger om at bindingsenergiene mellem de individuelle enkeltstående og aggregerede partikler i pulvere er relativt lave.

Således er det en rimelig antagelse, at nanomaterialer kan frigives som frie nanomaterialer fra pulverblandinger, medmindre det specifikt vides at nanomaterialerne er meget stærkt bundet til øvrige komponenter.

Væsker

Først og fremmest findes der flere forskellige principper for, hvordan man kan dispergere og stabilisere nanomaterialer i en væske. Man taler grundlæggende om stabilisering ved at forhindre sammenklumpning pga. partiklernes van der Waals-kræfter. Dispergeringsprincipperne kan inkludere kemisk tilpasning af væsken, kemisk modifikation (coating eller funktionalisering) af partiklerne og anvendelse af suspenderede molekyler eller mindre nanopartikler i væsken som dispergenter. Metoderne inkluderer:

- Hydrering
 - o Stabilisering pga. relativ stærk binding af vandmolekyler på hydrofile partikler eller hydrofile molekyler på partiklen (også kaldet solubilisering).
- Elektrostatisk
 - o Etablering af stærk elektrisk ladning på partiklen omgivet af et ionisk lag omkring partiklen pga. af pH eller kemisk modifikation af væsken, der hindrer sammenstød mellem partikler i suspensionen.
- Sterisk
 - o Stabilisering vha. coating eller funktionalisering med et molekyle, der giver en neutral ladning og blokerer fysisk for at partiklerne kan agglomerere.
- Elektrosterisk
 - o Kombination af elektrostatisk og sterisk stabilisering, hvor coatings eller partikelbundne dispergenter har en ladning, der forhindrer agglomering.
- Depletion/maskering
 - o Anvendelse af relativt store elektrisk neutrale molekyler (f.eks. polymerer, eller små nanopartikler, der ikke bindes til de suspenderede partikler og fysisk forhindrer dem i at agglomerere.

Dispergenterne, som anvendes til at opnå disse dispergerings- og stabiliseringsmekanismer, kan være mange forskellige uorganiske og organiske molekyler og ioniske stoffer, polymerer og nanopartikler. Udover dette kan både coating med uorganiske og organiske stoffer og materialer anvendes (f.eks. Al_2O_3 -polyol coated TiO_2). Fælles for alle anvendelser er, at en god dispergent skal have gode "wetting-egenskaber", muliggøre dispergeringsprocessen, og stabilisere dispergeringen af det specifikke nanomateriale.

3.1.2.3 Eksempler på dispergeringsmekanismer fra to produktgrupper

Baseret på den teknisk-videnskabelig litteratur for to vidt forskellige produktgrupper (nanofilm spray coatings og malinger), anvendes de forskellige dispergerings- og stabiliseringsmekanismer på kryds og tværs i forskellige produkter (Appendix 2 og Appendix 3).

Nanofilm spray produkter bruges til at etablere f.eks. smudsafvisende og selvrensende og/eller ridsefri overflader. Disse produkter indeholder ofte SiO_2 , TiO_2 og Al_2O_3 som de funktionelle materialer til at lave en nano-struktur (nano-ruhed) på overfladen, eller i visse tilfælde som bærere af funktionelle molekyler. For at denne type produkter kan have god effekt, skal nanomaterialerne være veldispergerede i væskeblandingen i sprayproduktet. Dispergeringerne i produkterne er ofte etableret med anvendelse af organiske syrer, alkoxy-silan, fosfater, sulfonater eller andre kemiske overflademodifikationer. Visse produkter indeholder både nanopartikler og organo-funktionaliseret silan. Disse anvendes f.eks. til etablering af "easy-to-clean" overflader vha. hydrofobisitet i kombination med en nanostruktureret overflade. Hydrofobisiteten opnås vha. epoxy- eller perfluoreret silan og den nanostrukturerede overflade etableres vha. metal-oxid nanopartikler. Disse stoffer findes dispergeret sammen i væskeblandingen (vand eller alkohol).

Malinger har ofte en betydelig mere kompleks sammensætning end nanofilm sprayprodukterne. Malinger deles typisk op i vandige og ikke-vandige systemer. Stabilisering ved både elektrostatisk, sterisk, elektrosterisk, polymerisk og depletion/maskering er dokumenteret anvendt i forskellige videnskabelige og kommercielle eksempler. F.eks. er nano- TiO_2 ustabil i vand ved nær-neutrale pH værdier, da TiO_2 har et iso-elektrisk punkt ved pH 5,4 – 6,8 (den pH-værdi, hvor den ikke har en elektrostatisk overflade ladning), afhængig af den krystalline fase (anatase eller rutil). Men TiO_2 kan stabiliseres ved neutral pH ved at coate med f.eks. silica (IEP < pH 4) eller Al_2O_3 (IEP ca. pH 9). NaPAA (Na-polyacrylate) kan også anvendes til elektrosterisk dispergering og stabilisering af TiO_2 i vandbaserede malinger, hvor stabilitet er dokumenteret ved op til mere end 40 volumen % TiO_2 . Polymerisk stabilisering vha. poly(dimethyl-aminoethyl-methacrylate) er også demonstreret i vandbaserede modelmalinger med de organiske nano-pigmenter Sicotrans red (10 nm) og Helogen Blue™ L7101F (40-50 nm).

I ikke-vandige systemer kan partikler også stabiliseres elektrostatisk, hvor mekanismen er relateret til den relative elektrontransport mellem partikel og medium og syre-base relationer mellem partikler og væsken (f.eks. i akryl, melamin og xylén; Figur 4.5.1 i Appendix 3). Igen spiller mediet en rolle for hvilke nanomaterialer, der kan dispergeres deri. F.eks. Isoindolinone Blue er stabil med et zeta-potentiale på > -20 mV og basisk i xylén med melamin eller akryl resin. Til sammenligning vil TiO_2 , Fe_2O_3 og carbon black være amfoterisk og ikke-stabile med lav ladning i disse medier. Dispergering og stabilisering kan ligesom for vandige systemer også opnås ved brug af forskellige dispergenter, herunder forskellige alkoxy-silaner og polymerer. Et par eksempler er (se detaljer i Appendix 2):

- Dispergering af pigment black (PK 3060) funktionaliseret med kovalent bundet trisilanol isobutyl(IB7 T7(OH)₃) polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) i en fluoropolymer resin binder til at lave spektral-selektive malinger .
- Dispergering af C.I. Pigment Violet 23 i olie alkyd Setal 196 med carboxyl homo- og co- block-polymerer, som eksempelvis binder sig ikke-kovalent til partiklernes overflade med såkaldte pi-pi-binding).
- Test af dispergering af silica nanopartikler i blækformulering vha. polyallylamin hydrochlorid (PAH) og polyethylenimin (PEI) kombineret med alkyl keten dimer (AKD). Det viste sig, at PEI (zeta-potentiale = +25 mV) resulterede i mere stabile dispergeringer end PAH (+45 mV), selvom zeta-potentialet var højere med PAH. Det skyldes formodentligt dårligere.

Den kemiske binding i den endelige maling kan være svær at definere pga. den generelt komplekse kemi. Et uddrag af en forklaring fra en interessent fra malingsindustrien beskriver: "*... I den færdige maling befinder nanopartiklerne sig godt bundet til malingsmatrixen, bundet op i en struktur af dispergeringsmidler og/eller bindemidler. Interessenten beskriver endvidere: "Partikler i interaktion med poly-*

mere materiale, kan opdeles i 2 step, eller dele om man vil. Den ene er den direkte interaktion mellem partikel og polymer, den anden er hvor partiklen er bearbejdet med et dispergeringsmiddel først. Begge typer af interaktion kan omfattes af samme typer af affinitet og dermed samme kraft i sammen bindingen. Der vil i tilfældet partikel-organisk materiale (som f.eks. bindemidler og/eller dispergeringsmidler) opstå en binding som kan være van der Waals bindinger, men som også kan være af den stærkere hydrogen bindings type. Under produktion af maling tilstræbes det at fremstille matrixer hvor binderne danner sammenhængende større netværk, der sammen overskrider dimensionerne af hvad der er defineret under nanomateriale definitionen. Bindere og dispergeringsmidler er desuden designede på en måde, så de har maksimal bindings kraft til forskellige uorganiske og organiske partikler, ved at tilføje aktive "anker" grupper til bindemidler og dispergeringsmidler.

Konsultation af øvrige forskere fra universitetsverdenen og af industrien har resulteret i tilbagemeldinger på linje med ovenstående.

Det er klart, at de kemiske bindinger i de endelige malinger vil være stærkt variable afhængig af ingredienserne, brugen af forskellige dispergenter og malingstyperne. Baseret på den videnskabelige litteratur og forklaringer fra interessenten fra malingsindustrien vil bindingerne mellem partikler og kemikalier i malingsvæskerne være van der Waal (elektrostatisk) og i visse tilfælde hydrogen bindinger. Kovalente bindinger er sjældne og forekommer kun (primært) mellem visse dispergenter og nanomaterialer/pigmenter. Partikler og nanomaterialer er under disse forhold stadig mobile (adlyder Stokes regler og/eller Brownsk diffusion) og kan bundfældes ved centrifugering og måles med forskellige spektroskopiske teknikker, herunder i visse tilfælde med dynamisk lysspredning. Derfor vil malinger også kunne betragtes som suspensioner og dispergeringer ifølge ISO/TR 12802:2010(E), ISO/TR 11360:2010(E), ISO/TS 80004-4:2011(E). Dog skal det nævnes, at malinger er produkter, som normalt har mere komplekse sammensætninger end nanosuspensioner og nanodispergeringer, der omtales i de tekniske ISO rapporter.

3.2 Test af frigivelse fra produkter i fem case-studier

Som supplement til litteraturstudierne, blev der foretaget specifikke tests af eventuel frigivelse af frie nanomaterialer fra fem produkttyper. Testene undersøgte frigørelse ved simuleret brug af produkterne. I visse tilfælde blev disse tests suppleret med primære analyser af tilstedeværelse af nanomaterialer i produkterne. De detaljerede resultater er rapporteret i Appendix 3 og opsummeres i kortere form her med fokus på, hvad resultaterne viser i forhold til frigivelse af indeholdte nanomaterialer.

Det skal understreges, at disse eksperimenter er udført på få, konkrete produkter og derfor ikke repræsenterer hele produktgrupper.

3.2.1 Anvendelse af skocremer

Formålet med denne case var:

- dels at bidrage til forståelsen af om skocremer som sådan kunne anses for at indeholde frie nanomaterialer,
- dels at bidrage til forståelse af om evt. indeholdte nanomaterialer kunne frigives til omgivelserne efter at skocremer var påført skoene.

En brun og en sort skocremer med indikation af at være nanoprodukter (produktnavnet indeholder "nano") blev indkøbt fra en dagligvarebutik. Begge produkter var relativt sejtflydende med en angivne viskositet på 25-34 Pa·S (ca. 30-40 gange højere end vand), og de indeholdte organiske nanomaterialer havde en top i partikelstørrelsesfordelingen (mode) omkring 50-60 nm målt med dynamisk lysspredning (DLS). Transmissions elektron mikroskopi (TEM) viste, at nogle af partiklerne forekom i agglomerater og aggregater med primære partikelstørrelser på mindre end 10 nm. Nogle af partiklerne havde en tynd rand af et andet amorft materiale. Kemisk analyse viste indhold af

metallforbindelser af bl.a. indium og molybdæn og at skocremerne i øvrigt overvejende bestod af kulstof (> 90 vægt%). Nanomaterialerne blev ikke endeligt identificerede, men blev antaget at være organiske farvestoffer.

Frigivelse af de indeholdte nanomaterialer blev undersøgt ved at simulere pudsning af sko med undersøgelse af efterfølgende overførsel fra den pudsede overflade til en tape. Skanning elektron mikroskopi af den pudsede læderflade viste tilstedeværelse af μm - og sub- μm -store partikler ved overfladen, men materialerne tillod ikke analyse af materialerne med nanoskopisk opløsning. Analysen af tape gav ikke noget brugbart resultat i dette forsøgs-design. Derfor kunne det ikke verificeres, om nanomaterialer kan frigives fra en behandlet flade efter påføring af skocremer indeholdende bevidst fremstillede nanomaterialer.

Konklusion

De analytiske resultater viser, at amorfe organiske nanomaterialer forekommer som frie partikler og som aggregater af frie partikler i skocremerne.

Idet nanomaterialerne, som indgår i skocremenerne, overføres til den behandlede overflade under skopudsningen, men at dokumentationen på tilstedeværelse og frigivelse ikke er sikker med de anvendte metoder, er konklusionen, at nanomaterialer måske kan frigives som frie nanomaterialer under anvendelse af skocremer.

3.2.2 Tegning med farvekridt på tavle

Formålet med denne analyse var:

- dels at bidrage til forståelse af om farvekridt kan indeholde nanomaterialer og i givet fald hvor stærk disse er bundet i selve farvekridtet,
- dels at bidrage til forståelse af om der frigives nanomaterialer ved anvendelse af farvekridt, simuleret ved at skrive med kridt på et tavle og ved at udsætte den påskrevne tavle for et fald på 10 cm.

Farvekridt i seks forskellige farver blev indkøbt fra en dansk legetøjsbutik. To farvekridt (rød og grøn) blev udvalgt tilfældigt og testet som beskrevet ovenfor. En primær analyse af de to farvekridt viste, at de bestod af sammenpresset gips og/eller anhydrat og få procent aluminium-silikat sammen med ca. 35 vægt% organisk materiale. Den røde farvekridt indeholdte stoffer med Cr og Fe, mens den grønne indeholdt stoffer med Cl og Br. Det er muligt, at disse stoffer er relaterede til farvestofferne. Farvekridtprøverne blev analyseret med skanning elektron mikroskop (SEM), men prøverne tillod ikke tilstrækkelig opløsning til at karakterisere eventuelle nanomaterialer i produkterne. Det kan dog, som beskrevet nedenfor, indirekte udledes, at begge farvekridt indeholder organiske nanomaterialer (pigment eller filler) og salte (sulfat). Det kan dog ikke udledes, hvorledes disse nanomaterialer er bundet i farvekridtmatricen.

Ved måling med en Fast Mobility Particle Sizer (FMPS) til måling af små luftbårne partikler (5,6 - 560 nm) og en Optical Particle Counter (OPC) til måling af større partikler (300 nm – 30 μm) kunne det påvises, at både tegning på tavlen og efterfølgende tab af tavlen ved at udsætte den for et fald på 10 cm (som må anses for at falde under "normal eller med rimelighed forventet brug") frigiver luftbårne partikler. Små luftbårne partikler (toppe i partikelstørrelsesfordelingen omkring 320 og 510 nm) blev især frigivet ved simuleret tab af tavlen.

Analyse af de luftbårne støvpartikler med transmissionselektronmikroskopi dokumenterede, at luften i testkammeret indeholdt frie nanomaterialer og støttede op om FMPS målingerne, der også indikerede tilstedeværelse af ca. 10 og 50 nm-store partikler. De mindste af de frigivne partikler forekommer som primærpartikler og aggregater og blev identificeret til at bestå af hhv. organisk materiale (pigment eller fyldstof) og sulfatsalte. Givet formen/morfologien af disse partikler og den i eksperimentet tilførte energi (via skrivning og faldet på 10 cm) anses det ikke sandsynligt, at disse

nanopartikler er fragmenter dannet under testen som følge af brud på større partikler eller materialer.

Konklusion

Nanomaterialer i form af frie nanopartikler og deres aggregater og agglomerater kan frigives under brug af farvekridt. Det kunne ikke bestemmes, hvorledes disse nanomaterialer er bundet/forekommer i selve farvekridtene.

Omhældning af cementblanding

Formålet med denne case var:

- dels at bidrage til forståelsen af om cementen som sådan indeholder nanomaterialer og om disse kunne anses for at være frie i cementblandingen,
- dels at bidrage til forståelse af om evt. indeholdte nanomaterialer kunne frigives til omgivelserne under blanding af cement (den antageligt mest støvende anvendelse) simuleret ved 10 gange omhældning af cementen mellem to bægre.

To produkter blev indkøbt på et dansk byggermarked, hvoraf en hurtigt-hærdende cementblanding, blev udvalgt efter screeningsanalyse med SEM, der påviste mulig tilstedeværelse af nanomaterialer i blandingen. Det kunne ikke påvises ved SEM analyserne om cementblandingen med sikkerhed indeholdte partikler under 100 nm i cementen. Enkelte individuelle sfæriske partikler på ned til 125 nm blev observeret. Det kan dog, som beskrevet nedenfor, indirekte udledes, at cementen med stor sandsynlighed indeholder frie nanomaterialer, som kan forventes at forekomme i agglomerater sammen med større partikler. Resultater af beregninger baseret på den WDXRF-kemiske analyse antydede, at cementblandingen var mere rig på silica end normale cement blandinger. Silica blev også observeret ved analyse af elementer i specifikke cementpartikler i SEM.

Måling med FMPS, OPC og TEM analyse af det opsamlede støv dannet ved omhældning viste, at støvpartiklerne havde en bred størrelsesfordeling fra ca. 100 nm til 30 µm og en maksimum koncentration omkring 545 nm. En lidt lavere koncentrationsmode blev også beregnet til 310 nm. Den typiske partikelstørrelse målt i TEM var ca. 140 nm og der var således dokumentation af mange partikler i størrelsesområdet omkring 100 nm. TEM analyserne viste desuden forekomst af partikler med ca. 10 nm størrelse, hvilket understøtter de mere usikre FMPS målinger, der indikerede tilstedeværelse af partikler i dette størrelsesområde. Det var ikke muligt præcist at fastlægge den kemiske identitet af disse meget små partikler.

Givet den klare frigivelse af støv målt med FMPS og OPC samt formen/morfologien af de observerede partikler og den i eksperimentet tilførte energi (via udhældning) virker det ikke sandsynligt, at de målte nanopartikler i støvet er dannet ved fragmentering af andre partikler i forbindelse med eksperimentet.

Konklusion

Det konkluderes dermed, at der kan forekomme partikler på nanoform i cementblandinger (antageligt nano-silica, men evt. også andre nanomaterialer), og at de kan frigives som frie nanopartikler og deres aggregater og agglomerater under normalt brug. Frie nanopartikler er også dokumenteret i støv genereret ved støvningstest af nanostrukturerede pulvermaterialer (f.eks. Tsai et al., 2009; Witschger et al., 2012) og understøtter dermed observationerne i denne test af mere komplekse blandinger.

NB! Det skal nævnes at projektet oprindeligt søgte at indkøbe en cement med nano-TiO₂. Det viste sig ikke muligt inden for projektets tidsramme. Alternativt blev der som nævnt indkøbt en cement med formodet indhold af nano-silica. Det skal bemærkes at vejledningen indeholder et eksempel med nano-silica i cement (vejledningens bilag 2, eksempel 9), som beskriver at nano-silica ikke skal betragtes som bevidst fremstillet og at cementen således ikke ville være indberetningspligtigt pga.

indholdet af nano-silica. Nærværende projekt har ikke forholdt sig til om nano-silica, som det anvendes i cement, skal betragtes som bevidst fremstillet. Casen, som viser, at der evt. også kan frigives andre nanomaterialer, kan dog under alle omstændigheder give viden om at frie nanopartikler kan frigives fra nogle typer cement.

3.2.3 Rengøring af flise

Formålet med denne case var at undersøge:

- Om disse nanomaterialer kan frigives ved slid som følge af rengøring med en almindelig vaskesvamp, hvis ene side er relativt blød og den anden relativ grov.

Et kommercielt flise-produkt blev doneret af en samarbejdspartner i EU-projektet "Sustainable Nanotechnologies (SUN)" finansieret af EU's 7. rammeprogram kontrakt nummer 604305. Flisen bliver markedsført som havende en overfladebehandling med nano-TiO₂.

Flisen blev indledningsvist analyseret med SEM og WDXRF. Med de anvendte metoder kunne det ikke eksperimentelt påvises, at produktet rent faktisk indeholder nano-TiO₂ på overfladen. Elementar-analysen med WDXRF analyse viste ca. samme Ti-koncentration på den glaserede forside som på den rå bagside, men tilstedeværelse af TiO₂ på den glaserede side kunne dokumenteres med EDS under SEM-analysen.

Efter rengøring af flisen med Nanopure-filtreret vand, blev både den rengjorte og ubehandlede del af flisen undersøgt med SEM og EDS. Det var ikke muligt at se en klar forskel på de to prøvehalvdele. Dog viste SEM tilstedeværelse af uidentificerede partikler i nanostørrelse (≥ 37 nm). WDXRF-kemisk analyse af rengøringsvampen viste ingen frigivelse af TiO₂. Derimod blev der observeret partikler i nanoskala i vandet fra rengøringen med DLS, som blev dokumenteret at være små stykker af rengøringsvampen, og disse indeholdt ca. 10 nm-store nanopartikler, som sandsynligvis består af TiO₂. Disse partikler blev ikke observeret i kontrolvandet. Da fliserne imidlertid markedsføres som indeholdende nano-TiO₂ på overfladen, og da der ikke i forbindelse med den simulerede rengøring tilføres energi som kan ændre partikelstørrelsen, konkluderes det derfor, at den frigivne titanium – eller en del af denne - frigives som nano-TiO₂.

Konklusion

Det var ikke muligt analytisk at identificere og karakterisere nano-TiO₂ partikler på flisens overflade, men forhøjede Ti-koncentrationer blev observeret i forbindelse med EDS analyser af flisens overflade i SEM. Implicit blev det dog konkluderet, at den frigivne nano-TiO₂ ved forsøgene må stamme fra flisernes overflade.

Alt i alt konkluderes det, at nano-TiO₂ indeholdt i flisernes overflade kan frigives som nano-TiO₂ partikler under vask, men frigivelsen sker kun i forholdsvis små mængder.

3.2.4 Slibning på malet overflade

Formålet med denne case var:

- at undersøge, om der kan frigives frie nanomaterialer ved slibning af en malet overflade, hvor malingen indeholder bevidst fremstillede nanomaterialer.

Støv opbevaret fra sandslibning af en overflade malet med en PVA (polyvinyl acetat) maling fra det tidligere gennemførte NANOKEM projekt³ blev analyseret for tilstedeværelse af tilsatte, bevidst fremstillede nanomaterialer i støvet.

³ *<http://www.arbejdsmiljoforskning.dk/da/projekter/nanopartikler-i-farve-og-lakindustrien---nanokem>

Malingen var en repræsentativ opskrift udviklet af farve/lim-industrien i forbindelse med NANO-KEM projektet og indeholdt 33 vægt% fotokatalytisk nano-TiO₂ dispergering W2730X (Evonik Industries AG), som overvejende består af <100 nm aggregeret anatase med en primær/krystallitstørrelse på 12 nm. Udover nano-TiO₂ indeholdt malingen også 32 vægt% Kaolin polestar 200 P (kaolinit; 88 wt% < 10 µm) og 29 vægt% Omyacarb 10 GU (12 µm calcite). Slibningen blev foretaget med en elektrisk håndpudser, og målinger af de luftbårne støvpartikler med FMPS og en Aerodynamic Particle Sizer (APS) viste, at støvet havde en multi-modal størrelsesfordeling med de største modes ved ca. 10, 16 og 180 nm. Større partikel-modes blev beregnet ved ca. 1 og 1.6 µm. Modes ved 10 og 16 nm er overvejende tilskrevet partikler genereret af slibemaskinen.

Støvet blev analyseret med DLS og TEM. DLS-analyserne viste, at støvet filtreret gennem både et 0,8 og 0,2 µm filter i antal er stærkt domineret af partikler med en hydrodynamisk diameter mode på ca. 45 nm. Analyserne med TEM viste, at disse partikler bl.a. udgøres af aggregater af nano-TiO₂ med en typisk individuel partikelstørrelse på ca. 10 nm. Totalt var partikelstørrelsesfordelingen af nanomateriale-aggregaterne bred og varierede fra 37 nm til ca. 1 µm. Nogle af TiO₂ aggregaterne havde en tynd coating, mens andre var helt fri for overflade-coating.

Konklusion

Analyserne af slibestøvet fra PVA-malingen viste, at der ved slibning kan frigives nano-TiO₂ (som oprindeligt var indeholdt i malingen) fra malingsmatricen i form af primære, agglomererede og aggregerede partikler. Det konkluderes således, at de indeholdte nanomaterialer kan frigives som nanomaterialer under slibning. Dette er også i overensstemmelse med observationer fra den videnskabelige litteratur (f.eks. Saber et al., 2012).

3.2.5 Generelle kommentarer til de gennemførte cases

De gennemførte cases viser, at det uden specifikt detaljerede analyser i visse tilfælde kan være svært med sikkerhed at påvise tilstedeværelsen af nanomaterialer i faste (f.eks. farvekridt og fliseoverflade) og komplekse pulverformige matricer (cement). Analyserne foretaget i denne test havde fokus på at identificere potentiel frigivelse af frie nanomaterialer under relevante simulerede brugsscenerier. Det var uden for projektets rammer at foretage en mere detaljeret analyse til identifikation og karakterisering af nanomaterialer i produkterne. Produkterne var derfor primært, bortset fra cementblandingen, udvalgt baseret på antydning af, at produkterne var nanoprodukter ud fra produktnavn eller viden fra producent. Cementblandingen blev udvalgt baseret på dens hurtigt-hærdende egenskaber, som kunne skyldes meget fine partikelstørrelser og tilsætning af nano-additiver.

Resultaterne fra screeningsstudiet af frigivelse af nanomaterialer i produkterne viser generelt, at der kan frigives frie nanomaterialer som primærpartikler, aggregater og agglomerater under normal eller med rimelighed forventet brug fra produkterne. I visse tilfælde, såsom frigivelse fra læder behandlet med skocremer, kunne frigivelsen fra overfladen ikke verificeres. Dokumentation kræver mere specifikke tests og forbedring af design og analysemetoder. I den undersøgte case med frigivelse fra en flise med nano-TiO₂ overfladebehandling, blev frigivelsen dokumenteret i vandet brugt til rengøring, hvor TiO₂ sad sammen med stykker af rengøringsvampen, men den reelle mængde frigivet var lille.

I de tilfælde hvor nanomaterialerne ikke kunne identificeres og karakteriseres i produkterne, kan det ud fra logiske betragtninger og de observerede nanomaterialers karakteristika alligevel sluttes, at de ikke kan være dannet som følge af fragmentering af ingredienser i de testede produkter.

Skocremer blev påvist at indeholde nanomaterialer som ikke er stærkt bundet til andre komponenter i blandingen. Det planlagte design og anvendte analytiske metoder var ikke følsomme nok til at konkludere om den simulerede anvendelse på læder vil kunne medføre frigivelse af disse indeholdte nanomaterialer.

Tilstedeværelsen af nanomaterialer i to farvekridt kunne ikke umiddelbart vises med SEM, men luftbåren støv genereret ved tegning med farvekridtene og moderat mekanisk påvirkning af en påtegnet tavle (10 cm fald) viste frigivelse af forskellige nanopartikler. En anden prøveforberedelse og andre analysemetoder bør anvendes til at beskrive nanomaterialerne i større detalje.

Omhældning af en hurtigt-hærdende cementblanding viste tilstedeværelse af meget små nanopartikler i støvet og cementpartikler i størrelsesintervallet lige over 100 nm. Nanopartiklerne kunne ikke altid klart identificeres eller karakteriseres vha. SEM analyse. Andre prøveforberedelse- og måske også andre analysemetoder må anvendes til at beskrive partiklerne og eventuelle nanomaterialer i større detalje.

Rengøring af en glaseret flise med nano-TiO₂ viste en lille frigivelse af nano-TiO₂, men tilstedeværelsen af nano-TiO₂ i flisen var ikke klart illustreret vha. SEM. Andre prøveforberedelse- og analysemetoder må anvendes til at dokumentere hvordan nanomaterialet forekommer i flisen.

Den underøgte maling vides at indeholde nano-TiO₂ (bevidst tilsat denne forsøgsmaling) og de gennemførte eksperimenter viste at denne indeholdte nano-TiO₂ kan frigives som primærpartikler og agglomerater under slibning.

Liste over forkortelser

ABS	(Poly)Acrylonitrile Butadiene Styrene
AFM	Atomic Force Microscopy
AKD	Alkyl keten dimer
AOT	Aerosol-OT
APS	Aerodynamic Particle Sizer
BET	Brunauer-Emmet-Teller (nitrogen adsorption method for specific surface area analysis)
CB	Carbon Black
CMR	Carcinogenic, Mutagenic, and Reprotoxic
CNF	Carbon NanoFiber
CNT	Carbon nanotubes
CPC	Condensation Particle Counter
CSH	Ca-silicate-hydrate (the dominant cement mineral reaction product in cement)
CuPC	Cu-phthalocyanine blue pigment
DLS	Dynamic Light Scattering
DM	Dust Monitor
EDS	Energy dispersive spectrometry (synonym for EDX)
EDX	Energy dispersive spectrometry (synonym for EDX)
EELS	Electron energy loss spectroscopy
ESP	Electrostatic Precipitator
EVA	Ethyl vinyl acetate
FMPS	Fast Mobility Particle Sizer
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectrometry
HEPA	High-Efficiency Particulate Arrestance
IEP	Iso-electrical point
KeV	Kilo Electron Volt
NaPAA	Sodium polyacrylate
NM	Nanomateriale
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOAA	Nano-Objects and their Aggregates and their Agglomerates
NP	Nanoparticle
OPC	Optical Particle Counter
OPS	Optical Particle Sizer
PA	Polyamide
PA11	Polyamide 11
PA6	Polyamide 6
Pa·S	Pascal Second
PAH	Polyallylamin hydrochlorid
PC	Polycarbonate
PEI	Polyethylenimin
PET	Polyethylene terephthalate
PMMA	Poly(methyl methacrylate)
POM	Polyoxymethylene
PS	Polystyrene
PU	Polyurethanes

PVA	Polyvinyl acetate
PVC	Polyvinyl chloride
QCMB	Quartz Crystal Microbalance
RF	Radio Frequency
SEM	Scanning Electron Microscope
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SUN	Sustainable Nanotechnologies
TEM	Transmission Electron Microscope
TPU	Thermoplastic polyurethane
WDXRF	Wave-Dispersive X-ray Fluorescence
XRD	X-Ray Diffraction

Referencer

NB! Følgende liste indeholder udelukkende referencer anvendt i denne hovedrapport. Udførlige referencelister fra litteratur-gennemgangen er inkluderet i appendix-rapporten.

NANOKEM: Nanopartikler i farve- og lakindustrien. Eksponering og toksiske egenskaber. *Det Nationale Forskningscenter for Arbejdsmiljø*.

<http://www.arbejdsmiljoforskning.dk/da/projekter/nanopartikler-i-farve-og-lakindustrien---nanokem>

Saber AT, Koponen IK, Jensen KA, Jacobsen NR, Vogel U, Wallin H. 2012. Inflammatory and genotoxic effects of sanding dust generated from nanoparticle-containing paints and lacquers. *Nanotoxicology*, 6/7, p. 776-788. doi: 10.3109/17435390.2011.620745.

Schneider T and Jensen KA. 2009. Relevance of aerosol dynamics and dustiness for personal exposure to manufactured nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 11. 1637-1650, <http://dx.10.1007/s11051-009-9706-y>.

Tsai CJ, Wu CH, Leu ML, Chen SC, Huang CY, Tsai PJ and Ko FH. 2009. Dustiness test of nanopowders using a standard rotating drum with a modified sampling train. *Journal of Nanoparticle Research*, 11:9453. DOI: 10.1007/s11051-008-9453-5. <http://link.springer.com/article/10.1007/s11051-008-9453-5/fulltext.html>

Witschger O, Bianchi B, Bau S, Levin M, Koponen IK, and Jensen KA. 2012. Deliverable 4.6: Dustiness of NANOGENOTOX nanomaterials using the NRCWE small rotating drum and the INRS Vortex shaker. Edited by Jensen K.A. and Thieret N. October 2012, 37 pp. http://www.nanogenotox.eu/index.php?option=com_content&view=article&id=136&Itemid=158

Frigivelse af nanomaterialer fra produkter

Rapport giver en teknisk-videnskabelig videnopsamling som bidrag til forståelsen af frigivelseskriteriet i reglerne om indberetning til det danske nanoproductregister.

Projektet har ved hjælp af litteraturstudier og konkrete eksperimenter set på følgende fem spørgsmål:

1. Om der frigives nanomaterialer fra varer/artikler i forbindelse med almindeligt slid (sollys/UV, vask mv.)
2. Om der frigives nanomaterialer fra varer/artikler, som udsættes for mekanisk bearbejdning (slibning, skæring mv.)
3. Om der frigives nanomaterialer til omgivelserne fra blandinger som indeholder nanomateriale, når de udsættes for en påvirkning ved anvendelse (såsom blanding af cement og spray-applikationer)
4. Hvorledes og hvor stærkt nanomaterialer er bundet i væskeformige blandinger
5. Hvorledes og hvor stærkt nanomaterialer er bundet i pulverformige blandinger.

Projektets fem eksperimenter har undersøgt indhold af og/eller frigivelse af nanomaterialer fra: sko-creme, farvekridt, cement, flise som er overfladebehandlet med nanomateriale, og maling (nærmere bestemt slibning af en malet overflade).



Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K

www.mst.dk