

Załącznik dotyczący nanopostaci do aktualizacji Poradnika na temat rejestracji i identyfikacji substancji

Wersja 2.0
Styczeń 2022 r.



Zadaniem niniejszego dokumentu jest wsparcie użytkowników w wypełnianiu przez nich obowiązków wynikających z rozporządzenia REACH. Użytkownikom przypomina się jednak, że tekst rozporządzenia REACH jest jedynym autentycznym tekstem prawnym oraz że informacje zawarte w niniejszym dokumencie nie stanowią porady prawnej. Użytkownik ponosi wyłączną odpowiedzialność za wykorzystanie tych informacji. Europejska Agencja Chemikaliów nie ponosi żadnej odpowiedzialności w związku z ewentualnym wykorzystaniem informacji zawartych w niniejszym dokumencie.

Załącznik dotyczący nanopostaci do aktualizacji Poradnika na temat rejestracji i identyfikacji substancji

Numer referencyjny: ECHA-21-G-06-PL

Numer katalogowy: ED-08-21-370-PL-N

ISBN: 978-92-9468-036-5

DOI: 10.2823/524701

Data publikacji: Styczeń 2022 r.

Język: PL

© Europejska Agencja Chemikaliów, 2022

Strona tytułowa © Europejska Agencja Chemikaliów

Ewentualne pytania i uwagi dotyczące niniejszego dokumentu należy składać za pomocą formularza wniosku o udzielenie informacji (ze wskazaniem powyższego numeru referencyjnego i daty wydania). Formularz jest dostępny na stronie kontaktowej ECHA pod następującym adresem:

<http://echa.europa.eu/contact>

European Chemicals Agency

Adres pocztowy: P.O. Box 400, FI-00121 Helsinki, Finlandia

Adres siedziby: Telakkakatu 6, 00150 Helsinki, Finlandia

Wersja	Zmiany	Data
Wersja 1.0	Wydanie pierwsze	Grudzień 2019 r.
Wersja 2.0	Aktualizacja zawartości i struktury dokumentu. Główne zmiany obejmują: dodatkowe wytyczne dotyczące wspólnego przedkładania danych oraz wyjaśnienia dotyczące potrzeby posiadania jednego zbioru danych dla nanopostaci lub zestawu nanopostaci, z uwzględnieniem zmian w „Poradniku na temat rejestracji” Sekcje 3 i 4 były poza zakresem tej aktualizacji i pozostają takie jak w wersji 1.	Styczeń 2022 r.

PRZEDMOWA

Niniejszy załącznik dotyczący nanomateriałów opracowano w celu udzielenia porad rejestrującym, którzy przygotowują dokumentację rejestracyjną obejmującą nanopostacie. Przedstawione porady obejmują specyficzne aspekty nanomateriałów związane z rejestracją i charakterystyką nanopostaci.

Załącznik ten nie wyklucza stosowania zasad ogólnych przedstawionych w „Poradniku na temat rejestracji” [1] i „Poradniku na temat identyfikacji substancji” [2]. Jeśli załącznik nie zawiera danej informacji o nanopostaci, zastosowanie mają poradniki główne.

Zadaniem niniejszego dokumentu jest udzielenie wskazówek co do interpretacji terminu „nanopostać” do celów rejestracji oraz porad w zakresie tworzenia „zestawów nanopostaci” na potrzeby rejestracji. Omówiono w nim również w ogólnym zarysie oczekiwania wobec charakterystyki nanopostaci i zestawów nanopostaci w dokumentacji rejestracyjnej. Ponadto dostarcza on ważnych informacji związanych ze wspólnym przedkładaniem danych dotyczących nanopostaci, a także aspektów poufności.

Niniejszy poradnik nie wskazuje potencjalnym rejestrującym sposobu spełniania wymagań w zakresie informacji o rejestrowanych substancjach. Kwestię tę poruszono w innych poradnikach (patrz [3], [4], [5], [6]).

Spis treści

1. Wprowadzenie	7
2. Uwagi ogólne	7
2.1. Obowiązki w zakresie rejestracji	8
2.1.1. Podmioty objęte obowiązkiem rejestracyjnym	8
2.1.2. Przegląd zakresu rejestracji	9
2.1.3. Zwolnienia z obowiązku rejestracji	10
3. Nanopostacie	10
3.1. Pojęcie nanopostaci	10
3.1.1. Rozkład wielkości cząstek i liczbowy ułamek cząstek składowych	11
3.1.2. Kształt, wskaźnik kształtu i inne cechy morfologiczne	12
3.1.3. Funkcjonalizacja lub modyfikacja powierzchni i identyfikacja każdej substancji przy użyciu nazwy IUPAC i numeru CAS lub WE	17
3.1.4. Pole powierzchni (powierzchnia właściwa na jednostkę objętości, powierzchnia właściwa na jednostkę masy lub obie te wartości)	20
4. Zestawy nanopostaci	22
4.1. Rozkład wielkości cząstek i liczbowy ułamek cząstek składowych	24
4.1.1. Zasady określania granic zestawów nanopostaci	24
4.1.2. Raportowanie w dokumentacji	24
4.2. Kształt, wskaźnik kształtu i inne cechy morfologiczne	25
4.2.1. Kształt, w tym wskaźnik kształtu i informacja o strukturze organizacyjnej	25
4.2.2. Krystaliczność	28
4.3. Funkcjonalizacja lub modyfikacja powierzchni	29
4.3.1. Zasady określania granic zestawów nanopostaci	29
4.3.2. Raportowanie w dokumentacji	30
4.4. Pole powierzchni (powierzchnia właściwa na jednostkę objętości, powierzchnia właściwa na jednostkę masy lub obie te wartości) dla zestawów nanopostaci	31
4.4.1. Zasady określania granic zestawów nanopostaci	31
4.4.2. Raportowanie w dokumentacji	31
5. Proces rejestracji	32
5.1. Wymagania w zakresie informacji	32
5.1.1. Spełnianie wymagań informacyjnych dla pojedynczych nanopostaci	33
5.1.2. Spełnianie wymagań informacyjnych dla zestawów nanopostaci	33
5.2. Wspólne przedłożenie danych	35
5.2.1. Rejestracja pojedynczych nanopostaci w ramach wspólnego przedłożenia	35
5.2.2. Rejestracja zestawów nanopostaci w ramach wspólnego przedłożenia	35
5.2.3. Warunki skorzystania z opt-out ze wspólnie przedkładanych danych	37
5.3. Poufność i elektroniczny dostęp publiczny do informacji rejestracyjnych	39
5.4. Aktualizacja rejestracji obejmującej nanopostacie	39
5.5. Przegląd głównych etapów rejestracji substancji obejmujących nanopostacie	40

Dokumenty referencyjne	42
-------------------------------------	-----------

Spis rysunków

Rysunek 1: Schemat kategorii kształtów i przykładowe kształty w kategoriach cząstek a) sferoidalnych, b) wydłużonych, c) płaskich i d) wielokształtnych.....	14
Rysunek 2: Schemat organosilanowej substancji modyfikującej powierzchnię XR-Si-(OR') ₃ i chemizm nadawany powierzchni cząstki w wyniku modyfikacji powierzchni cząsteczką tej substancji.....	19
Rysunek 3: Wyidealizowane schematyczne przedstawienie nanopostaci, której powierzchnię poddano sekwencyjnej modyfikacji.	20
Rysunek 4: Schemat etapów identyfikacji nanopostaci, definiowania początkowych zestawów na poziomie każdego podmiotu prawnego oraz na poziomie wspólnego przedkładania informacji (kompozycje graniczne) i ostatecznego przedkładania zestawów danych (dane wymagane zgodnie z załącznikami VII–XI do rozporządzenia REACH).....	36

1. Wprowadzenie

Niniejszy przewodnik opracowano w celu udzielenia porad rejestrującym substancje, które obejmują „nanopostacie”.

W sekcji 2 przewodnika wyjaśniono ogólne wymagania dotyczące rejestracji nanopostaci.

W sekcji 3 wyjaśniono pojęcie nanopostaci, sposób rozróżniania nanopostaci oraz wymagania w zakresie charakterystyki podczas rejestracji pojedynczych nanopostaci.

W sekcji 4 skoncentrowano się na sposobach tworzenia i uzasadniania tworzenia zestawów podobnych nanopostaci oraz wymieniono wymagania w zakresie charakterystyki i raportowania podczas rejestracji zestawów nanopostaci zamiast pojedynczych nanopostaci.

W sekcji 5 opisano proces rejestracji i zilustrowano koncepcje nanopostaci i zestawów nanopostaci w kontekście wspólnego przedłożenia. Wyjaśniono w niej również ważne zasady dotyczące wspólnego i oddzielnego przedkładania informacji według załączników VII–X do rozporządzenia REACH.

2. Uwagi ogólne

„Poradnik na temat rejestracji” [1] określa kroki, które potencjalni rejestrujący powinni podjąć, przygotowując się do rejestracji substancji. Są to:

- ustalenie obowiązków rejestracyjnych, w tym ustalenie tożsamości substancji i rozważenie — w stosownych przypadkach — możliwości wspólnego przedłożenia informacji z innymi rejestrującymi,
- zgromadzenie lub sporządzenie stosownych informacji według załączników VII–XI,
- ostateczne złożenie tych informacji do ECHA w formie dokumentacji technicznej.

Ponadto „Poradnik na temat identyfikacji i nazewnictwa substancji na podstawie rozporządzeń REACH i CLP” [2] zawiera wskazówki dotyczące zgłaszania tożsamości substancji, w tym:

- w jaki sposób nazwać substancję
- identyczność substancji;
- jak stosować zasady identyfikacji substancji przy zbiorczym określaniu tożsamości i zakresu substancji objętej rejestracją.

W niniejszym załączniku nie zostaną powtórzone powyższe informacje w zakresie, w jakim mają zastosowanie do rejestracji obejmujących nanopostacie. Podane zostaną pewne konkretne porady mające zastosowanie tylko do rejestracji nanopostaci. Niniejszy załącznik koncentruje się na pojęciach specyficznych dla nanomateriałów w wymaganiach załącznika VI do rozporządzenia REACH, tj. wymaganiach mających zastosowanie do każdego rejestrującego nanopostać lub nanopostacie substancji. Specyficzne dla nanomateriałów wytyczne dotyczące spełnienia wymagań w zakresie informacji zgodnie z załącznikami VII–IX do rozporządzenia REACH są dostarczane wraz z załącznikami dotyczącymi nanomateriałów do odpowiedniego Poradnika na temat wymagań w zakresie informacji i oceny bezpieczeństwa chemicznego. Niniejszy załącznik obejmuje jednak poszczególne aspekty dotyczące nanopostaci w przypadku wspólnego przedkładania danych. Wytyczne mają zapewnić jednoznaczne powiązanie odpowiednich danych spełniających wymogi informacyjne z zarejestrowaną nanopostacią we wspólnym przedłożeniu.

2.1. Obowiązki w zakresie rejestracji

W rozporządzeniu Komisji ((UE) 2018/1881) z dnia 3 grudnia 2018 r. zmieniającym rozporządzenie REACH wyraźnie stwierdza się, że dokumentacja rejestracyjna dla nanopostaci substancji musi zawierać charakterystykę produkowanych lub importowanych nanopostaci oraz informacje o szczególnych zagrożeniach i ryzykach związanych z nanopostaciami. Dalsze szczegóły dotyczące tego tematu znajdują się w sekcji 3.1 niniejszego dokumentu.

Po zaistnieniu obowiązku rejestracji substancji, poza wszystkimi jej wersjami niebędącymi nanopostaciami (w stosownych przypadkach), każda z jej wyprodukowanych lub importowanych nanopostaci musi zostać zgłoszona w dokumentacji rejestracyjnej substancji. W przeciwnym razie rejestrujący wytwarzający lub importujący taką nanopostać narusza zobowiązania prawne wynikające z rozporządzenia REACH.

2.1.1. Podmioty objęte obowiązkiem rejestracyjnym

Podmioty objęte obowiązkami rejestracyjnymi w ramach REACH są opisane w „Poradniku na temat rejestracji” [1]. Zasady określone w tym poradniku mają również zastosowanie do rejestracji substancji w nanopostaciach. Podmioty te to producenci i importerzy substancji — w postaci własnej lub w mieszaninach — mający siedzibę w UE; producenci i importerzy wyrobów z siedzibą w UE w przypadku zamierzonego uwolnienia substancji w normalnych lub racjonalnie przewidywalnych warunkach stosowania; oraz wyłączni przedstawiciele mający siedzibę w UE i wyznaczeni przez producenta, formulatora lub producenta wyrobu mającego siedzibę poza UE.

Biorąc pod uwagę, że nanopostacie można wytwarzać lub modyfikować z nanopostaci lub innej formy niż nanopostać tej samej substancji, konieczne są pewne wyjaśnienia dotyczące podmiotów, na których spoczywa obowiązek rejestracji. Obowiązki rejestracyjne dotyczą wyłącznie wyżej wymienionych podmiotów na poziomie substancji, niezależnie od tego, czy substancja jest nanopostacią, czy nie. Jeśli podmiot w łańcuchu dostaw kupuje substancję i przekształca ją z formy innej niż nanopostać w nanopostać lub modyfikuje ją z jednej nanopostaci w inną nanopostać, uważany jest za dalszego użytkownika.

Rozporządzenie Komisji ((UE) 2018/1881) z dnia 3 grudnia 2018 r. wyraźnie stwierdza, że dalsi użytkownicy nie mają obowiązku rejestracji nowych nanopostaci substancji. Dalszy użytkownik musi jednak sprawdzić, czy jego zastosowanie nanopostaci jest ujęte, np. w karcie charakterystyki, z którą są dostarczane, jeśli jest wymagana. Jeżeli nanopostać nie jest ujęta w dokumencie, dalszy użytkownik może przekazać informacje o nowych nanopostaciach (i ich zastosowaniach) wcześniej, aby umożliwić dostawcy ich uwzględnienie. Jeżeli dostawca odmawia ujęcia nanopostaci lub dalszy użytkownik nie chce ujawnić dostawcy nanopostaci i jej zastosowań, dalszy użytkownik musi sporządzić własny raport bezpieczeństwa chemicznego, aby przedstawić jej bezpieczne stosowanie. Niezależnie od tego, czy zastosowanie jest objęte rejestracją w ramach własnej oceny, czy też dalszy użytkownik korzysta z wyłączenia, dalszy użytkownik musi zapewnić kontrolę ryzyka, jakie może stwarzać nanopostać. Więcej informacji można znaleźć w Poradniku ECHA dla dalszych użytkowników oraz w sekcji I (obowiązki dalszych użytkowników) pytań i odpowiedzi ECHA dotyczących nanopostaci substancji [7]. Jeżeli rejestracja obejmuje nanopostać wytworzoną w łańcuchu dostaw, wymagane informacje są takie same jak dla produkowanej lub importowanej nanopostaci.

Istnieje szereg wyjątków na mocy art. 37 ust. 4 rozporządzenia REACH, według których dalszy użytkownik nie ma obowiązku sporządzania raportu bezpieczeństwa chemicznego. Dotyczą one między innymi wielkości obrotu, stężenia lub zastosowania substancji do badań dotyczących produktów i procesu produkcji oraz ich rozwoju (product and process-oriented research and development — PPORD). Szczegóły podano w sekcji 4.4.2 *Poradnika dla dalszych użytkowników*. Co istotne — jeśli polega się na wyłączeniach określonych w art. 37 ust. 4 lit. c) lub f) rozporządzenia REACH związanych z obrotem i stosowaniem PPORD, należy to zgłosić do ECHA, wskazując, które zwolnienia mają zastosowanie.

2.1.2. Przegląd zakresu rejestracji

Ogólny obowiązek rejestracji wyjaśniony w Poradniku na temat rejestracji [1] dotyczy również substancji obejmujących nanopostacie. Innymi słowy: rejestracja jest wymagana dla wszystkich substancji produkowanych lub importowanych przez producenta lub importera w łącznej ilości co najmniej 1 tony rocznie, niezależnie od formy, chyba że są zwolnione z rejestracji.

W przypadku rejestrującego substancję obejmującą nanopostacie o potrzebie rejestracji i wymaganiach informacyjnych dla zarejestrowanej substancji decyduje zatem całkowity obrót wszystkich postaci wyprodukowanej lub importowanej substancji, nanopostaci i niebędących nanopostaciami. Po uruchomieniu obowiązku rejestracji wszystkie nanopostacie objęte rejestracją należy zgłosić w dokumentacji rejestracyjnej. Dokumentacja musi zawierać powiązane dane obejmujące wszystkie wymagania informacyjne dla wszystkich postaci zarejestrowanej substancji.

Poniżej podano kilka przykładów obliczeń obrotu.

Przykład 1:

Rejestrujący 1 wytwarza substancję A, w której obrót nanopostaci wynosi 10 ton rocznie, a obrót substancji niebędącej nanopostacią – 50 ton rocznie. Całkowity obrót dla tego rejestrującego wynosi $50+10 = 60$ ton rocznie. Rejestrujący powinien przedstawić wymagania informacyjne w zakresie od 10 do 100 ton obrotu.

Przykład 2:

Rejestrujący 1 wytwarza substancję B wyłącznie w formie nanopostaci, przy obrocie 9 ton rocznie. Rejestrujący 2 wytwarza tę samą substancję B, w formie innej niż nanopostać, z obrotem 50 ton rocznie. Producenci 1 i 2 rejestrują substancję B w ramach wspólnego przedłożenia. Wielkość obrotu wspólnego przedłożenia nie jest sumą obrotu wszystkich członków. Wymagania dotyczące przedłożonych informacji powinny obejmować wyższy zakres obrotu rejestrujących, który w tym przypadku wynosi od 10 do 100 ton. Wspólnie przedłożone dane powinny obejmować wymagania informacyjne dla zakresu od 10 do 100 ton. Każdy rejestrujący jest odpowiedzialny za spełnienie wymagań informacyjnych odpowiadających własnemu zakresowi obrotu (1–10 ton w przypadku rejestrującego 1 i 10–100 ton w przypadku rejestrującego 2).

Przykład 3:

Rejestrujący 1 wytwarza substancję C wyłącznie w formie nanopostaci, przy obrocie 10 ton rocznie. Rejestrujący 2 wytwarza 50 ton rocznie substancji C w formie nanopostaci i 45 ton rocznie w formie innej niż nanopostać. Obrót producenta 1 wynosi 10 ton rocznie, a producenta 2 – 95 ton rocznie. Producenci 1 i 2 rejestrują substancję B w ramach wspólnego przedłożenia. Wielkość obrotu wspólnego przedłożenia nie jest sumą obrotu wszystkich członków. Wymagania dotyczące przedłożonych informacji powinny obejmować wyższy zakres obrotu rejestrujących, który w tym przypadku wynosi od 10 do 100 ton.

Obowiązek rejestracji nanopostaci substancji ma zastosowanie do wszystkich nanopostaci spełniających definicję określoną w REACH, niezależnie od tego, czy wytwarzanie nanopostaci było zamierzone, czy nie. Nanopostacie produkowane jako dyspersja również muszą być zarejestrowane.

Każdy producent lub importer jest odpowiedzialny za ustalenie, czy substancja spełnia kryteria nanopostaci. Jeżeli wytwarzana substancja kwalifikuje się jako nanopostać, należy ją scharakteryzować i zgłosić w dokumentacji rejestracyjnej.

2.1.3. Zwolnienia z obowiązku rejestracji

Wszystkie zwolnienia z rejestracji określone w nadrzędnym Poradniku dotyczącym rejestracji mają również zastosowanie do substancji zawierających nanopostacie. Przykładami substancji, które mogą obejmować nanopostacie i być zwolnione z obowiązku rejestracji, są substancje występujące naturalnie, takie jak minerały, rudy itp., opisane w załączniku V.7 do rozporządzenia REACH.

3. Nanopostacie

Zmieniony załącznik VI do rozporządzenia REACH wprowadza pojęcie nanopostaci. Ustala zasadę konieczności zgłaszania w dokumentacji rejestracyjnej wszystkich nanopostaci substancji objętych rejestracją. Zmieniony załącznik VI – w ramach odstępstwa – umożliwia rejestrującym zgłaszanie kilku nanopostaci łącznie, jeśli spełnione zostaną określone warunki. W poniższych sekcjach zostaną objaśnione kryteria i warunki zgłaszania nanopostaci (sekcja 3.1) i zestawów nanopostaci¹ (sekcja 4).

3.1. Pojęcie nanopostaci

Zgodnie z zapisami załącznika VI do rozporządzenia REACH nanopostać substancji to naturalny lub wytworzony materiał² zawierający cząstki w stanie swobodnym lub w formie agregatu bądź aglomeratu, w którym co najmniej 50% lub więcej cząstek w liczbowym rozkładzie wielkości cząstek ma jeden lub więcej wymiarów w zakresie 1–100 nm; nanopostaciami są również na zasadzie odstępstwa fulereny, płatki grafenowe oraz jednościenne nanorurki węglowe o co najmniej jednym wymiarze poniżej 1 nm. Zastosowane w niniejszym dokumencie pojęcia i terminy odnoszące się do nanopostaci odpowiadają pojęciom i terminom stosowanym w zaleceniu Komisji Europejskiej w sprawie definicji nanomateriału [8], wymienionym i wyjaśnionym w raporcie Wspólnego Centrum Badawczego (JRC) pt. „An overview of concepts and terms used in the European Commission’s definition of nanomaterial” („Przegląd koncepcji i terminów stosowanych w definicji nanomateriału wg Komisji Europejskiej”) [8]. Drugi raport JRC (Identyfikacja nanomateriałów poprzez pomiary) ma wspomagać wdrażanie definicji nanomateriałów [9].

Charakterystyka nanopostaci musi być zgodna z zapisami sekcji 2.4 załącznika VI do rozporządzenia REACH. Substancja może mieć co najmniej jedną nanopostać, w zależności od różnic w parametrach wymienionych w punktach 2.4.2–5 (rozkład wielkości, kształt i inne cechy morfologiczne, modyfikacja i funkcjonalizacja powierzchni oraz powierzchnia właściwa cząstek).

Zmiana jednej lub kilku właściwości zdefiniowanych w punktach 2.4.2–5 oznacza inną nanopostać (o ile rzeczona zmiana nie wynika ze zmienności między seriami produktu). Zmienność między seriami produktu jest jedynie wynikiem zmienności parametrów właściwej przy wytwarzaniu zdefiniowanym przez szereg parametrów procesowych (np. materiały wyjściowe, rozpuszczalniki, temperaturę, kolejność etapów wytwarzania, etapy oczyszczania). W podanym kontekście parametry procesowe można zmieniać tylko w celu minimalizacji zmienności między seriami produktu. Każda inna zmiana parametrów skutkuje wytworzeniem innej nanopostaci.

¹W niniejszym dokumencie zamiast terminu „zestaw podobnych nanopostaci” stosuje się dla uproszczenia termin „zestaw nanopostaci”, który jednak należy zawsze interpretować jako „zestaw podobnych nanopostaci”, zdefiniowany w załączniku VI do rozporządzenia REACH.

² Należy mieć na uwadze, że w przypadku niektórych substancji rejestracja może nie być wymagana. W celu uzyskania dalszych informacji na temat substancji wyłączonych z rozporządzenia REACH, zwolnionych z rejestracji lub uznanych za już zarejestrowane zob. sekcje 2.2.2, 2.2.3 i 2.2.4 Poradnika na temat rejestracji.

Różne procesy wytwarzania mogą prowadzić do niemal identycznych parametrów charakterystyki. Wytwarzane w ten sposób różne nanopostacie można rejestrować jako elementy składowe zestawu nanopostaci. W takich przypadkach utworzenie zestawu nanopostaci nie jest skomplikowane, ponieważ zmienność różnych ich cech charakterystycznych jest niewielka (zob. sekcja 4). Im mniejsza zmienność, tym łatwiejsze uzasadnienie połączenia różnych nanopostaci w jednym zestawie.

W sekcjach 3.1.1–3.1.4 poniżej objaśniono, jak w praktyce identyfikować nanopostacie w każdym zestawie parametrów określonych w punktach 2.4.2–5 zaktualizowanego załącznika VI do rozporządzenia REACH. Każda sekcja wyjaśniająca sposób identyfikacji nanopostaci zawiera podsekcję na temat wymagań dotyczących charakterystyki pojedynczych nanopostaci w aspekcie opisywanego parametru. Dla większej przejrzystości wyjaśnienia podzielono według parametrów, jednak w rozważaniach, co stanowi odrębną nanopostać, należy brać pod uwagę cztery parametry łącznie.

3.1.1. Rozkład wielkości cząstek i liczbowy ułamek cząstek składowych

Sekcja 2.4.2 załącznika VI do rozporządzenia REACH zawiera wymóg podania liczbowego rozkładu wielkości cząstek ze wskazaniem liczbowego ułamka cząstek składowych o rozmiarach w zakresie 1–100 nm. Jeśli w poradniku pojawia się odwołanie do rozkładu wielkości cząstek, dotyczy liczbowego rozkładu wielkości cząstek zgodnie z raportem JRC [9]. Jeśli w poradniku pojawia się odwołanie do liczbowego ułamka (cząstek składowych lub nanocząstek), dotyczy liczbowego ułamka składowych cząstek o rozmiarach w zakresie 1–100 nm.

3.1.1.1. Rozróżnianie nanopostaci

Każda nanopostać charakteryzuje się określonym rozkładem wielkości cząstek, którego zmienność mieści się w granicach zmienności między seriami. Wszelka zmienność rozkładu wielkości cząstek wykraczająca poza zmienność między seriami tworzy inną nanopostać. Raportowany zakres wartości zgodnie z opisem w sekcji 3.1.1.2.1 odzwierciedla zmienność między seriami.

3.1.1.2. Wymagania dotyczące metody pomiarowej lub obliczeniowej

Metoda pomiarowa lub obliczeniowa wykorzystana do wyznaczenia rozkładu wielkości cząstek i liczbowego ułamka cząstek składowych powinna być uzasadniona naukowo. Przy wyborze najodpowiedniejszych metod pomiarowych lub obliczeniowych rejestrujący powinien mieć na uwadze, że nie wszystkie metody są odpowiednie do stosowania w przypadku nanopostaci, niektóre zaś są odpowiednie jedynie w przypadku określonych nanopostaci. Na przykład przy wyborze metody należy wziąć pod uwagę kształt, zakres wielkości oraz chemiczne i fizyczne właściwości cząstek [10], [11], [12]. Rejestrującemu zaleca się wykorzystanie do pomiaru rozkładu wielkości cząstek i liczbowego ułamka cząstek składowych co najmniej jednej techniki mikroskopii elektronowej. Techniki mikroskopii elektronowej mogą również dostarczać informacje potrzebne do raportowania długości cząstek wydłużonych oraz dwóch wymiarów bocznych (prostokątnych wymiarów zewnętrznych innych niż grubość) cząstek płaskich.

Rozkład wielkości cząstek należy mierzyć na nanopostaci w stanie wytworzonym. Jeśli cząstki mają być poddane modyfikacji powierzchni lub funkcjonalizacji, metody pomiaru rozkładu wielkości cząstek należy wybrać tak, by uzyskane wyniki dostarczały informacji na temat zewnętrznych wymiarów cząstek, zgodnie z definicją nanomateriału [8], [9]. Może to wymagać zastosowania większej liczby metod zapewniających komplementarne wyniki.

3.1.1.2.1. Raportowanie w dokumentacji

Rejestrujący powinien ująć w dokumentacji rozkład wielkości zewnętrznych wymiarów cząstek nanopostaci zgodny z pojęciami zdefiniowanymi w raporcie JRC [9] w postaci histogramu wraz z tabelą zawierającą wartości stanowiące podstawę histogramu. Ponadto rejestrujący powinien podać liczbowy ułamek cząstek składowych, w przypadku których co najmniej jeden wymiar zewnętrzny w zakresie 1–100 nm mieści się w granicach od 50% do 100%³. W przypadku cząstek wydłużonych i płaskich wymiarami zewnętrznymi są odpowiednio szerokość i grubość. W kontekście raportowania rozkładu wielkości cząstek należy podać wartości d_{10}^4 , d_{50}^5 i d_{90}^6 — każdą z zakresem odzwierciedlającym zmienność między seriami. Na potrzeby oznaczenia liczbowego ułamka cząstek składowych należy wziąć pod uwagę wszystkie mierzone cząstki nanopostaci.

Rejestrujący musi w dokumentacji opisać metody, których użył, z podaniem stosownych odesłań do literatury. Opis metod powinien zawierać stosownie do przypadku opis przygotowania próbki, parametry instrumentarium, zastosowane funkcje i obliczenia, a także pomiar lub dokładną nazwę zewnętrznego wymiaru cząstek użytego do pomiaru (np. minimalna średnica Fereta lub maksymalna średnica wpisanego okręgu) wraz z odpowiednią niepewnością pomiaru. Niepewność pomiaru należy wyrażać zgodnie z zasadami wymienionymi w dokumencie JCGM 100:2008 [13].

3.1.2. Kształt, wskaźnik kształtu i inne cechy morfologiczne

Zgodnie z zapisem w sekcji 2.4.4 załącznika VI do rozporządzenia REACH do każdej nanopostaci musi być przypisana informacja obejmująca „kształt, wskaźnik kształtu i inne cechy morfologiczne: w stosownych przypadkach krystaliczność, informacje na temat struktur organizacyjnych nanopostaci, np. nanomuszele, struktury wydrążone (ang. hollow structures)“.

Charakterystyka morfologiczna nanopostaci wymaga podania informacji na temat kształtu cząstek (w tym informacji o wskaźniku kształtu i strukturze organizacyjnej nanopostaci) oraz informacji na temat krystaliczności składnika lub składników nanopostaci. W niniejszym dokumencie kształt nanopostaci (w tym wskaźnik kształtu i strukturę organizacyjną) omawia się w innej sekcji (sekcja 3.1.2.1) niż krystaliczność (zob. sekcja 3.1.2.2).

Choć kształt i krystaliczność nanopostaci omawia się w różnych sekcjach niniejszego dokumentu, podczas podejmowania decyzji w kwestii rozróżniania nanopostaci rejestrujący musi wziąć pod uwagę oba parametry.

3.1.2.1. Kształt, w tym wskaźnik kształtu i struktura organizacyjna

3.1.2.1.1. Rozróżnianie nanopostaci

Cząstki stałe mogą występować w zróżnicowanych kształtach, takich jak kule, sześciiany, rurki, druty, płytki itp. Każda nanopostać, jako wynik określonego procesu wytwarzania, może składać się z cząstek o tym samym kształcie (np. sześciennym) albo z cząstek o różnych kształtach (np. 30% cząstek kulistych i 70% sześciennych). Każda zmienność kształtu cząstek wykraczająca poza zakres zmienności między seriami tworzy nową nanopostać. W ocenie zmienności kształtu między seriami należy wziąć pod uwagę kilka deskryptorów — parametrów, na przykład wskaźnik kształtu i strukturę organizacyjną.

³ Ułamek liczbowy w przypadku nanopostaci powinien wynosić co najmniej 50%. Jeśli rejestrujący wytwarza lub importuje nanopostać, której ułamek liczbowy jest niższy niż 50%, powinien mimo to zachować informacje na temat rozkładu wielkości cząstek danej postaci jako dowód na wypadek ewentualnych czynności egzekucyjnych.

⁴ Wielkość, w przypadku której 10% cząstek ma rozmiar mniejszy niż podana wartość.

⁵ Mediana wielkości cząstek.

⁶ Wielkość, w przypadku której 90% cząstek ma rozmiar mniejszy niż podana wartość.

Definiując daną nanopostać, rejestrujący powinni w pierwszej kolejności sprawdzić ewentualną zmienność rozkładu wielkości cząstek wykraczającą poza zakres zmienności między seriami (np. zmienność szerokości w przypadku nanopostaci o wysokim wskaźniku kształtu). W przypadku braku zmienności szerokości, ale występowania zmienności długości (a w konsekwencji innej wartości wskaźnika kształtu), należy zdefiniować nową nanopostać.

Dla struktury organizacyjnej (np. wielościennych nanorurek lub nanocebulek węglowych) zmiany jej cech (np. liczba ścianek lub koncentrycznych warstw) prawdopodobnie znajdują odzwierciedlenie w innych parametrach, takich jak rozkład wielkości cząstek, czego rezultatem będzie utworzenie nowej nanopostaci. Jeśli tego rodzaju zmiana w strukturze organizacyjnej wykraczająca poza zmienność między seriami nie zostanie ujęta w wartości parametru, rejestrujący musi uwzględnić wszystkie odmiany oddzielnie.

Zmienność między seriami jest określona przez zakres wartości podawanych zgodnie z opisem w sekcji 3.1.2.1.3.

3.1.2.1.2. Wymagania dotyczące metody pomiarowej lub obliczeniowej

Jako uzupełnienie opisu kształtu cząstek konstytuujących nanopostać rejestrujący musi każdorazowo przedłożyć reprezentatywne obrazy uzyskane techniką mikroskopii elektronowej z paskiem skali i podaniem rozmiaru obrazu w pikselach (np. 2000 px × 3000 px) oraz rozdzielczości obrazu w nm/px (np. 2 nm/px) wraz z opisem metody przygotowywania próbki (np. ośrodek dyspersyjny, rodzaj energii dyspergującej, temperatura itp.) i odsyłaczami do wykorzystanych norm i materiałów referencyjnych. Technikami mikroskopii elektronowej, które można z reguły wykorzystać w analizie morfologii cząstek, są skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) i transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM). Mikroskopia sił atomowych (AFM) jest techniką mikroskopową, którą można wykorzystać do pozyskania topologicznych obrazów powierzchni nanocząstek przymocowanych do płaskiego podłoża. Rejestrujący musi na podstawie właściwości materiału wybrać najbardziej odpowiednią technikę oznaczania morfologii cząstek. Kluczowe znaczenie ma reprezentatywność próbki użytej do pomiarów. Kwestie przygotowywania i reprezentatywności próbek zostały szeroko omówione w dokumentach ISO/TR 16196:2016 [14], OECD/ENV/JM/MONO(2012)40 [15] i ISO 14488:2007 [16]. Szczegółowe protokoły przygotowywania produktów zawierających nanocząstki do metod mikroskopowych można znaleźć w raporcie technicznym projektu NanoDefine [17].

3.1.2.1.3. Raportowanie w dokumentacji

W celu scharakteryzowania kształtu (w tym wskaźnika kształtu i struktury organizacyjnej) cząstek konstytuujących nanopostać rejestrujący muszą w pierwszej kolejności przedstawić w dokumentacji obraz mikroskopii elektronowej pozwalający na zwizualizowanie kształtu reprezentatywnej liczby cząstek tworzących nanopostać. Należy również przedstawić jakościowy opis kształtu cząstek.

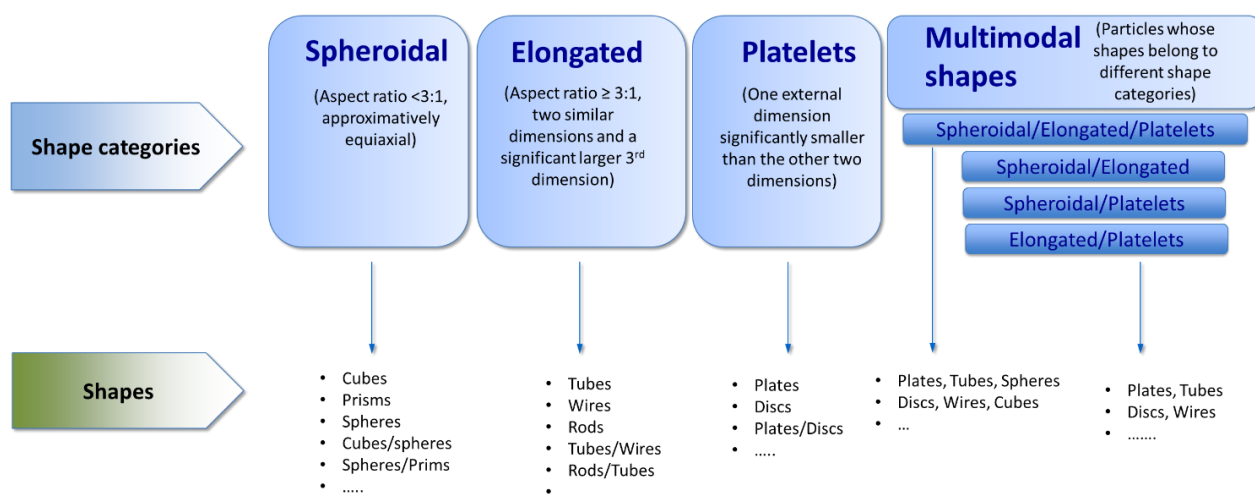
Ponieważ liczba możliwych kształtów cząstek tworzących nanopostacie jest bardzo duża, w celach organizacyjnych wyróżnia się i przedstawia poniżej cztery szerokie *kategorie kształtów*:

- **Sferoidalne:** kategoria ta obejmuje cząstki o wskaźniku kształtu nie większym niż 3:1; tym samym jest to kategoria cząstek w przybliżeniu „równoosiowych”. Przykładami kształtów należących do tej kategorii są cząstki kuliste, piramidowe, sześciennie, trójwymiarowe o kształcie gwiazdystym, ortorombowe, wielościennie itp.
- **Wydłużone:** kategoria ta obejmuje cząstki o dwóch podobnych wymiarach zewnętrznych i znacznie większym wymiarze trzecim (wskaźnik kształtu równy 3:1 lub wyższy). Przykładami kształtów należących do tej kategorii są rurki (cząstki o strukturze wydrążonej), pręty (lite cząstki o strukturze niewydrążonej), druty (cząstki przewodzące prąd elektryczny lub cząstki półprzewodnikowe) itp.

- **Płaskie:** kategoria ta obejmuje cząstki o jednym wymiarze zewnętrznym znacznie mniejszym niż dwa pozostałe wymiary zewnętrzne. Mniejszy wymiar zewnętrzny stanowi grubość cząstki. Przykładami kształtów należących do tej kategorii są dyski, płytki itp.
- **Wielokształtne:** kategoria ta obejmuje cząstki, których kształty należą do różnych kategorii kształtów (np. 60% cząstek sferoidalnych i 40% cząstek wydłużonych). Nanopostać złożona z cząstek wielokształtnych jest wynikiem procesu wytwarzania, a tym samym z definicji nie jest uzyskiwana przez mieszanie cząstek o różnych kształtach.

Cząstki o nieregularnych kształtach wchodzą w skład kategorii wymienionych powyżej i powinny zostać przypisane do jednej z nich na podstawie wskaźnika kształtu i posiadania jednego, dwóch lub trzech podobnych wymiarów zewnętrznych.

Niniejsze cztery kategorie kształtów zilustrowano na rysunku 1.



Rysunek 1: Schemat kategorii kształtów i przykładowe kształty w kategoriach cząstek a) sferoidalnych, b) wydłużonych, c) płaskich i d) wielokształtnych.

- W celu jakościowego opisu kształtu cząstek konstytuujących określoną nanopostać rejestrujący musi w pierwszej kolejności wskazać, do której kategorii kształtów (sferoidalne, wydłużone, płaskie, wielokształtne) przypisana jest dana nanopostać. Kształt cząstek konstytuujących nanopostaci powinien zostać przypisany do jednej z kategorii kształtów do celów raportowych. Należy jednak zauważyć, że cząstki pochodzące z odrębnych procesów wytwarzania prowadzących do powstania różnych kształtów mieszczących się w tej samej kategorii (np. cząstki kuliste i sześciennie) powinny być traktowane jak różne nanopostacie.
- W odniesieniu do tego rodzaju ogólnych kategorii kształtów rejestrujący muszą również przedstawić bardziej precyzyjny opis kształtu cząstek (np. cząstki kuliste o regularnym kształcie – w przypadku nanopostaci należących do kategorii cząstek sferoidalnych).
- W sytuacjach określonych poniżej należy podać dalsze szczegółowe informacje:
 - W przypadku nanopostaci należących do kategorii kształtów wydłużonych (tj. o wskaźniku kształtu $\geq 3:1$) i płaskich należy podać wskaźnik kształtu. **Wskaźnik kształtu** jest deskryptorem kształtu geometrycznego definiowanym jako stosunek długości (lub najdłuższego wymiaru) do szerokości cząstki. Wartość wskaźnika kształtu

uzyskuje się z wykonywanych pomiarów wielkości cząstek, tj. z pomiaru długości — wymiaru bocznego (lub wymiaru najdłuższego) i szerokości (lub najmniejszego wymiaru prostopadłego do długości) pojedynczych cząstek konstytuujących nanopostać [18]. Jeśli dana nanopostać zawiera cząstki wydłużone lub płaskie, rejestrujący powinien podać średni wskaźnik kształtu z wskazaniem jego zmienności (zakres wartości) oraz długość — wymiar boczny (najdłuższy wymiar cząstki) wraz z szerokością lub grubością cząstki (jak wyszczególniono w sekcji 3.1.1.2). Informacja ta dotyczy zwłaszcza nanopostaci składających się z cząstek wydłużonych lub płaskich.

- ii. W przypadku nanopostaci złożonych z cząstek o określonej **strukturze organizacyjnej** należy także podać szczegółowe informacje na temat tej struktury. Przykładami struktur organizacyjnych są struktury o wysokim wskaźniku kształtu i strukturze wydrążonej występujące w nanocząstkach — w nanorurkach albo w kulistych nanocebulkach o strukturze koncentrycznych łusek zgodnie z opisem w normie ISO/TS 80004-2 [19, 20]. Innym przykładem są cząstki tworzące struktury wielowarstwowe — w materiałach na bazie grafenu, będących materiałami wielowarstwowymi, nie zaś jednowarstwowymi. W przypadku tego rodzaju materiałów należy podać informacje o liczbie ścian, łusek lub warstw tworzonych w ramach struktury.
- iii. W przypadku cząstek wydłużonych i płaskich zaleca się, aby rejestrujący podali informację na temat ich **sztynności** (giętej). W kontekście niniejszego poradnika termin „sztywność” oznacza zdolność wydłużonej lub płaskiej cząstki do zachowania kształtu bez uszkodzeń w przypadku poddania działaniu sił mechanicznych (zginających). Wiadomo, że sztywność wraz ze wskaźnikiem kształtu ma wpływ na toksyczność wszystkich nanocząstek o wysokim wskaźniku kształtu (HARN) [21]. Choć aktualnie brak uzgodnionej metody pomiaru parametru sztywności, wskazań sztywności cząstek, mogą dostarczać na przykład obrazy mikroskopii elektronowej (np. cząstki skręcone lub splątane albo cząstki prostoliniowe), szerokość cząstki (objęta wymaganiami określonymi w sekcji 2.4.2 załącznika VI do rozporządzenia REACH) oraz jej długość, liczba ścian (w przypadku cząstek o strukturze organizacyjnej) itp.
- iv. Szczegółowe informacje o raportowaniu w przypadku nanopostaci wielokształtnych podano w poniższym podsumowaniu.

Podsumowanie raportowania informacji na temat kształtu nanopostaci

Podsumowując, w ramach raportowania informacji na temat kształtu pojedynczej nanopostaci rejestrujący musi podać:

- kategorię kształtu, do której należy nanopostać (np. cząstki sferoidalne),
- konkretny kształt nanopostaci (np. sześcienny),
- (średnią) liczbę ścian lub warstw w przypadku cząstek o strukturze organizacyjnej (np. nanorurek, nanocebulek) wraz z jej zmiennością (zakres),
- obrazy z mikroskopii elektronowej.

Ponadto:

W przypadku **nanopostaci** składającej się z **cząstek wydłużonych** rejestrujący:

- musi podać średnią długość (najdłuższy wymiar) cząstek, zakres odzwierciedlający zmienność między seriami wraz z danymi analitycznymi na poparcie tych wartości.
- musi przedstawić wartość średniego wskaźnika kształtu ze wskazaniem zmienności (zakres).
- zalecane jest podanie informacji na temat sztywności — rejestrujący w dokumentacji może wskazać, czy cząstki konstytuujące nanopostać są sztywne, czy nie.

W przypadku **cząstek płaskich** rejestrujący:

- musi podać średnią wartość wymiarów bocznych (dwóch prostopadłych wymiarów zewnętrznych innych niż grubość, która jest już określona wymaganiami w sekcji 2.4.2 załącznika VI do rozporządzenia REACH) płytek, zakres odzwierciedlający zmienność między seriami wraz z danymi analitycznymi na poparcie tych wartości,
- musi przedstawić wartość średniego wskaźnika kształtu ze wskazaniem zmienności (zakres).
- zalecane jest podanie informacji na temat sztywności –rejestrujący w dokumentacji może wskazać, czy cząstki płytki są sztywne, czy nie.

W przypadku **nanopostaci zawierającej cząstki o różnych kształtach należących do tej samej kategorii** rejestrujący musi podać:

- kategorię kształtu (np. cząstki sferoidalne),
- orientacyjny skład określonych kształtów w pojedynczej nanopostaci (np. 30% cząstek kulistych i 70% sześciennych lub 90% cząstek kulistych i 10% sześciennych) wraz z zakresem odzwierciedlającym zmienność między seriami,
- raport dotyczący wielkości cząstek na podstawie wybranej kategorii kształtów: w przypadku cząstek sferoidalnych raportowanie rozkładu wielkości cząstek zgodnie z opisem w sekcji 3.1.1, w przypadku cząstek wydłużonych dodatkowo raportowanie długości i wskaźnika kształtu, a w przypadku cząstek płaskich raport dotyczący grubości, wymiarów bocznych i wskaźnika kształtu zgodnie z opisem powyżej.

W przypadku **nanopostaci zawierającej cząstki wielokształtne (o kształtach należących do różnych kategorii)** rejestrujący musi podać:

- kategorie kształtów i konkretne kształty cząstek,
- orientacyjny skład określonych kształtów w pojedynczej nanopostaci (np. 30% cząstek kulistych i 70% nanorurek lub 90% cząstek kulistych i 10% nanorurek) wraz z zakresem odzwierciedlającym zmienność między seriami,
- raportowanie wielkości cząstek w zależności od kategorii kształtów. jeśli nanopostać składa się z 70% cząstek sześciennych i 30% nanorurek, należy oddzielnie podać wymiary dotyczące obu kształtów (zgodnie z opisanymi wyżej regułami).

3.1.2.2. Krystaliczność

Zgodnie z zapisami w sekcji 2.4.4 załącznika VI do rozporządzenia REACH każdej nanopostaci należy przypisać informację o jej krystaliczności. Nanopostacie mogą być zbudowane z atomów ułożonych w okresowe matryce (nanopostacie krystaliczne) lub z atomów ułożonych przypadkowo bez okresowości atomowej lub cząsteczkowej dalekiego zasięgu (nanopostacie amorficzne). Ponadto w przypadku krystalicznych nanopostaci substancji możliwe jest współwystępowanie różnych struktur krystalicznych.

3.1.2.2.1. Rozróżnianie nanopostaci

Każda nanopostać substancji ma określoną strukturę amorficzną, krystaliczną lub mieszaną. Każda zmiana strukturalna wykraczająca poza zmienność między seriami tworzy inną nanopostać.

Należy mieć na uwadze, że niektóre nanopostacie mogą składać się z cząstek charakteryzujących się jednoczesnym współwystępowaniem różnych struktur krystalicznych. Tego rodzaju nanopostaci nie uzyskuje się przez fizyczne zmieszanie cząstek o dwóch różnych strukturach krystalicznych, lecz wytwarza się je w określonych procesach prowadzących do powstania proszków zawierających cząstki o różnych strukturach krystalicznych. Przykładem może być sproszkowany dwutlenek tytanu, w przypadku którego w proszku obecne są cząstki anatazu i rutylu [22]. W przypadku wystąpienia zmiany proporcji różnych struktur krystalicznych

wykraczającej poza zmienność między seriami definiuje się nową nanopostać.

3.1.2.2.2. Wymagania dotyczące metody pomiarowej lub obliczeniowej

Informacje na temat krystaliczności można uzyskać dzięki analizie materiału metodą dyfrakcji elektronowej lub (częściej) dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Analiza XRD może dostarczyć informacji o strukturze krystalicznej (np. symetrii atomów w komórce elementarnej i wielkości tej komórki); może również pozwolić na identyfikację i orientacyjne oznaczenie ilościowe struktur krystalicznych obecnych w mieszaninie. Możliwe jest wykorzystanie różnych eksperymentów lub technik dyfrakcji — rozpraszania (np. mało- lub szerokokątowych) w zależności od rodzaju informacji strukturalnej, którą chce się otrzymać [23].

W przypadku charakteryzowania nanopostaci amorficznych lub częściowo amorficznych do uzyskania pełnego obrazu amorficznych i krystalicznych składowych nanopostaci konieczne może być użycie więcej niż jednej techniki (np. XRD i rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej (XAS)) [24]. Obraz dyfrakcyjny XRD może zostać poddany analizie ilościowej metodą Rietvelda. Polega ona na dopasowaniu obrazu dyfrakcyjnego o obliczonym udziale obrazu i tła w celu uzyskania precyzyjnej analizy ilościowej postaci zawierającej cząstki o różnych strukturach krystalicznych lub amorficznych [25]. Do wykazania amorficzności nanopostaci wymagane mogą być również obrazy pozyskane techniką wysokorozdzielczej TEM.

3.1.2.2.3. Raportowanie w dokumentacji

W przypadku podawania w dokumentacji informacji na temat krystaliczności pojedynczej nanopostaci rejestrujący musi przedstawić:

- dane analityczne potwierdzające amorficzny — krystaliczny charakter nanopostaci,
- opis użytych metod analitycznych (w tym informacji o materiale referencyjnym), zastosowanych funkcji i metod obliczeniowych oraz opis niepewności metod. Opis powinien być wystarczająco szczegółowy, by możliwe było odtworzenie metody,
- w przypadku nanopostaci rejestrujący musi zgłosić nazwę struktury krystalicznej (np. rutyli) lub powiązane z nią parametry krystalograficzne (układ krystalograficzny, parametry sieci Bravais’go).

Ponadto rejestrujący musi w dokumentacji wyraźnie podać:

W przypadku **nanopostaci krystalicznych** złożonych z cząstek o więcej niż **jednej strukturze krystalicznej**:

- odsetek i rodzaj każdej z różnych obecnych struktur krystalicznych (np. 20% wag. rutyli, 80% wag. anatazu) i zakres odzwierciedlający zmienność między partiami.

W przypadku **nanopostaci częściowo krystalicznych**:

- odsetek i rodzaj (każdej) struktury krystalicznej, odsetek frakcji amorficznej (np. 20% wag. rutyli, 70% wag. anatazu, 10% wag. amorficznej) i zakres odzwierciedlający zmienność między seriami.

3.1.3. Funkcjonalizacja lub modyfikacja powierzchni i identyfikacja każdej substancji przy użyciu nazwy IUPAC i numeru CAS lub WE

Zgodnie z zapisem w sekcji 2.4.3 załącznika VI do rozporządzenia REACH charakterystyka nanopostaci substancji musi zawierać „Opis funkcjonalizacji lub modyfikacji powierzchni lub traktowanie i identyfikację każdego czynnika, w tym nazwę IUPAC i numery CAS lub WE”.

3.1.3.1. Rozróżnianie nanopostaci

Funkcjonalizację lub modyfikację powierzchni można zdefiniować jako reakcję między grupami funkcyjnymi na powierzchni cząstki a substancją określaną jako substancja modyfikująca powierzchnię. Powierzchnię cząstek można modyfikować na drodze jedno- albo wielokrotnej obróbki, a modyfikacje mogą pokrywać powierzchnię cząstek całkowicie lub jedynie częściowo.

Cząstki można w szerokim zakresie modyfikować przez dołączanie do ich powierzchni różnych substancji (np. substancji nieorganicznych lub organicznych) lub przez modyfikacje powierzchniowych grup funkcyjnych (np. utlenianie, redukowanie). Na przykład cząstki syntetycznej, amorficznej krzemionki mogą być funkcjonalizowane bardzo różnymi modyfikatorami (np. tlenkiem glinu, trichlorometylosilanem, grupami silanolowymi o niskiej gęstości, grupami silanolowymi o wysokiej gęstości).

Funkcjonalizację lub modyfikację powierzchni można stosować w celu kontrolowania takich własności cząstek jak zdolność do dyspergowania w określonych rozpuszczalnikach (woda, substancje organiczne, polimery itd.), reaktywność (np. zwiększanie aktywności katalitycznej lub całkowite jej wyłączenie), rozpuszczalność – szybkość rozpuszczania (np. modyfikowanie węglanem wapnia, srebrem, ZnO) itd.

Modyfikacja powierzchni może na przykład dotyczyć oddziaływania na powierzchnię substancjami organicznymi (np. modyfikacji powierzchni cząstek krzemionki alkilosilanem), oddziaływania na powierzchnię substancjami nieorganicznymi (np. modyfikacji powierzchni cząstek TiO₂ tlenkiem glinu, tlenkiem cyrkonu, krzemionką itd.) lub oddziaływania na rdzeń danej cząstki kolejno substancjami nieorganicznymi i organicznymi (np. modyfikacji powierzchni cząstek TiO₂ kolejno tlenkiem cyrkonu, tlenkiem glinu, krzemionką i alkilosilanem z wytworzeniem warstw o różnym chemizmie z alkilosilanem jako warstwą ostatnią – zewnętrzną).

Dobry schematyczny przegląd możliwych rodzajów modyfikacji lub funkcjonalizacji powierzchni można znaleźć na stronie internetowej DaNA pod adresem <https://nanopartikel.info/en/nanoinfo/cross-cutting/993-coatings-cross-cutting-section> [26].

Każda wykraczająca poza zmienność między seriami zmiana w zakresie zastosowanej substancji modyfikującej powierzchnię, warunków reakcji czy stosunku molowego substancji modyfikującej powierzchnię tworzy nową nanopostać.

3.1.3.2. Wymagania dotyczące metody pomiarowej lub obliczeniowej

Rejestrujący musi wybrać najbardziej odpowiednie metody analityczne umożliwiające uzyskanie pełnego obrazu całościowego składu nanopostaci (składu cząstki jako całości, w tym modyfikacji jej powierzchni). Rejestrującemu zaleca się również podanie, gdy jest to możliwe, danych analitycznych pomocnych szczególnie w identyfikacji warstw funkcyjnych lub modyfikacyjnych na powierzchni cząstki. W zależności od rodzaju substancji modyfikującej do identyfikacji i oznaczania ilościowego modyfikacji powierzchni można wykorzystać różne rodzaje technik analitycznych (np. IR, NMR, TGA, ICP-MS, XRF, XPS, EDX, GC-MS, MALDI-TOF). W ramach projektu NANOREG [27] oraz ISO [28] opracowano konkretne protokoły ilościowej analizy zarówno organicznych, jak i nieorganicznych powłok powierzchniowych.

3.1.3.3. Raportowanie w dokumentacji

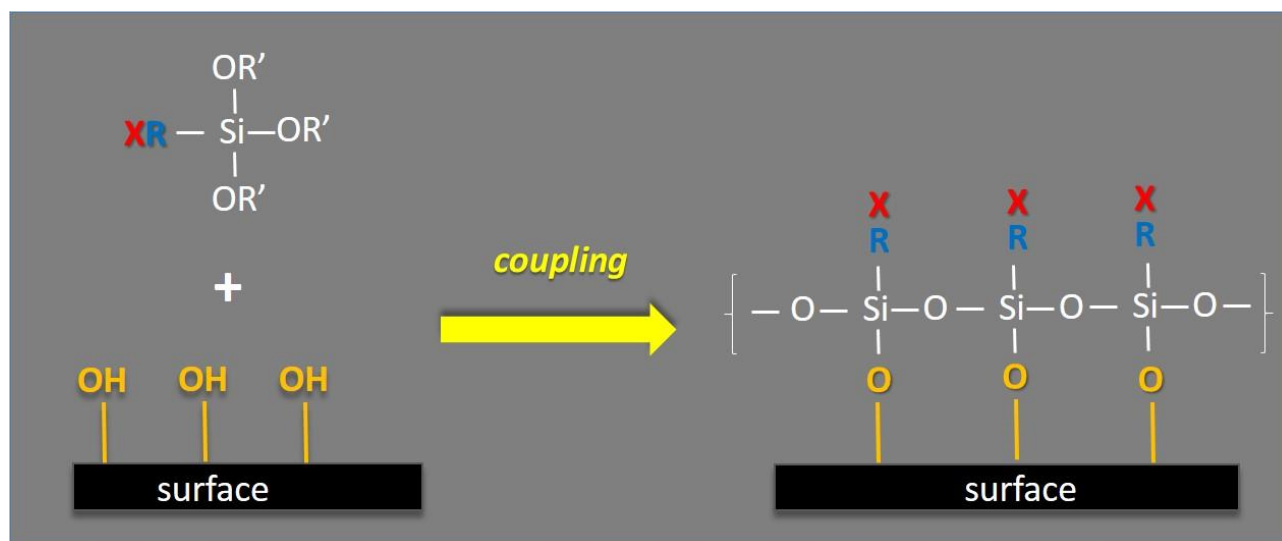
Przedstawiając informacje na temat modyfikacji lub funkcjonalizacji powierzchni nanopostaci, rejestrujący musi podać:

- nazwę IUPAC i numer CAS lub WE każdej substancji wykorzystanej do funkcjonalizacji – obróbki powierzchni,

- opis głównych cech procesu: opis rodzaju procesu — reakcji (hydroliza, traktowanie tlenem, przemywanie kwasem itp.) wraz ze stosownymi zakresami parametrów, takich jak warunki reakcji (pH, temperatura), oraz ewentualnym etapem oczyszczania,
- stosunek molowy każdej z użytych substancji modyfikujących powierzchnię,
- opis grup funkcyjnych wprowadzanych w drodze obróbki (np. grupy karboksylowe, aminowe, hydroksylowe),
- informację na temat orientacyjnych udziałów wagowych substancji modyfikujących powierzchnię w całkowitej masie cząstki,
- w przypadku gdy jest to możliwe, orientacyjne procentowe pokrycie powierzchni cząstki. Udział wagowy i orientacyjne procentowe pokrycie powierzchni cząstki można podać na podstawie wiedzy o rodzaju zachodzącej reakcji, ilości użytych materiałów wyjściowych czy etapów oczyszczania w połączeniu z informacjami uzyskanymi standardowymi technikami analitycznymi, takimi jak ICP, XRF, IR, analiza elementarna C, H, N, O i S (jako część oznaczania całkowitego składu nanopostaci),
- opis metod analitycznych użytych do oznaczenia całkowitego składu nanopostaci, w tym modyfikacji jej powierzchni. Opis metod należy przedstawić na poziomie szczegółowości umożliwiającym ich odtworzenie.

Można również przedstawić schematy funkcjonalizacji lub modyfikacji jako wizualny opis procesu modyfikacji, w tym schematy grup funkcyjnych wytwarzanych na powierzchni cząstek konstytuujących dane nanopostacie.

Na przykład ważnymi środkami sprzęgającymi modyfikującymi chemizm powierzchni są organosilany [29]. Ilustracyjny przykład chemizmu organosilanów jako środków sprzęgających przedstawiono na rysunku 2.



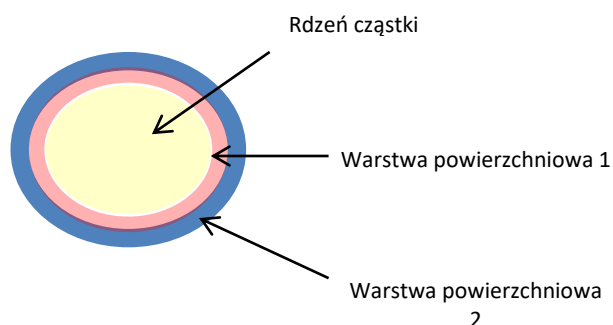
Rysunek 2: Schemat organosilanowej substancji modyfikującej powierzchnię XR-Si-(OR')_3 i chemizm nadawany powierzchni cząstki w wyniku modyfikacji powierzchni cząsteczką tej substancji.

Grupy alkoksylsylanowe $-\text{Si-(OR')}_3$ wchodzą w reakcje hydrolizy i kondensacji z grupami hydroksylowymi na powierzchni cząstki i kowalencyjnie wiążą polisiloksany z powierzchnią. Należy zauważyć, że chemizm substancji modyfikującej różni się od chemizmu modyfikowanej powierzchni. X-R-Si(OR')_3 jest cząsteczką organosilanu, gdzie X = grupa organiczna nieulegająca hydrolizie, na przykład grupa winylowa, OR' = grupa ulegająca hydrolizie, na przykład grupa alkoksylowa, która może reagować z różnymi postaciami grup hydroksylowych. R jest fragmentem rozdzielającym, na przykład liniowym łańcuchem alkiowym.

Wielokrotne – sekwencyjne modyfikacje powierzchni

W przypadku sekwencyjnych modyfikacji nanopostaci mogą powstawać wielokrotne warstwy (zob. rysunek 3) mogące całkowicie albo częściowo pokrywać powierzchnię cząstki.

W przypadku powstawania wielu warstw opisane powyżej informacje na temat funkcjonalizacji lub modyfikacji należy podać dla każdej z różnych warstw powierzchniowych. Rejestrujący musi w związku z tym przedstawić identyfikację każdej substancji wykorzystywanej w każdym etapie sekwencyjnej funkcjonalizacji lub modyfikacji powierzchni wraz z nazwą IUPAC i numerem CAS lub WE tej substancji.



Rysunek 3: Wyidealizowane schematyczne przedstawienie nanopostaci, której powierzchnię poddano sekwencyjnej modyfikacji.

Rejestrujący musi podać udział wagowy każdej substancji modyfikującej powierzchnię i orientacyjne procentowe pokrycie powierzchni cząstki dla każdej z poszczególnych warstw.

W przypadku niekompletnego lub niejednorodnego pokrycia powierzchni cząstek rejestrującemu zaleca się przedstawienie orientacyjnego rozkładu i ilości różnych składników modyfikujących powierzchnię cząstek (np. schematu).

3.1.4. Pole powierzchni (powierzchnia właściwa na jednostkę objętości, powierzchnia właściwa na jednostkę masy lub obie te wartości)

Zgodnie z sekcją 2.4.5 załącznika VI do rozporządzenia REACH w przypadku nanopostaci substancji wymagane jest podanie informacji o polu powierzchni (powierzchni właściwej na jednostkę objętości, powierzchni właściwej na jednostkę masy lub obu tych wartości).

Pole powierzchni materiału może być też przydatnym parametrem podczas podejmowania decyzji, czy dany materiał jest zgodny z definicją nanomateriału. W myśl aktualnej definicji zalecanej przez WE nanomateriałami są materiały o powierzchni właściwej na jednostkę objętości $>60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, choć za nanomateriały uznaje się również materiały o powierzchni właściwej na jednostkę objętości $<60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, jeśli liczbowy rozkład wielkości cząstek spełnia kryteria zawarte w definicji. Na możliwość zastosowania powyższej definicji opartej na powierzchni właściwej na jednostkę objętości może wpływać wiele czynników, takich jak kształt, porowatość i agregacja cząstek [30]. Dodatkowe informacje o znaczeniu pola powierzchni dla określania, czy dany materiał jest nanomateriałem, oraz o wyzwaniach z tym związanych można znaleźć w raporcie JRC „An overview of concepts and terms used in the European Commission’s definition of nanomaterial” („Przegląd koncepcji i terminów stosowanych w definicji nanomateriału wg Komisji Europejskiej”) [8] oraz podręczniku metod NanoDefine [10].

3.1.4.1. Rozróżnianie nanopostaci

W przypadku nanopostaci powierzchnia właściwa jest jednym z parametrów charakterystyki wymaganych rozporządzeniem. Każda nanopostać charakteryzuje się określoną powierzchnią właściwą w granicach zmienności między seriami. Wszelka zmiana powierzchni właściwej wykraczająca poza zmienność między seriami tworzy inną nanopostać. Zmienność między seriami odzwierciedla zakres raportowanych wartości opisany w sekcji 3.1.4.3.

Jako że powierzchnia właściwa jest z zasady związana z rozmiarem cząstek (przy jednakowym kształcie i porowatości mniejsze cząstki z reguły mają względnie większe powierzchnie właściwe i odwrotnie), rozmiar cząstki i powierzchnia właściwa danej nanopostaci są ze sobą powiązane. W związku z tym, jako że celowe zmiany rozkładu wielkości cząstek prowadzą do powstania nowych nanopostaci (jak to zostało opisane w sekcji dotyczącej rozkładu wielkości cząstek), w większości przypadków towarzyszą im zmiany powierzchni właściwej (nowych) nanopostaci.

3.1.4.2. Wymagania dotyczące metody pomiarowej lub obliczeniowej

Pole powierzchni mierzy się jako pole całkowitej powierzchni substancji, obejmującej zarówno zewnętrzne, jak i wewnętrzne powierzchnie cząstki. Dane mogą odpowiadać całkowitemu polu powierzchni nanopostaci na jednostkę masy (powierzchnia właściwa na jednostkę masy, w m^2/g) albo całkowitemu polu powierzchni nanopostaci na jednostkę objętości (powierzchnia właściwa na jednostkę objętości, w m^2/cm^3).

Powierzchnię właściwą nanopostaci z reguły mierzy się techniką adsorpcji gazu z wykorzystaniem izoterm Brunauera-Emmetta-Tellera (BET). W technice tej jako adsorbat wykorzystuje się obojętny chemicznie gaz, zazwyczaj azot. Należy mieć na uwadze, że rodzaj gazu użytego do pomiarów w charakterze adsorbentu może mieć wpływ na uzyskiwane wyniki. Pomiar powierzchni właściwej na jednostkę objętości techniką BET wymaga dostępności informacji o gęstości danej substancji.

Zasadą metody jest pomiar adsorbentu zaadsorbowanego do powierzchni materiału w postaci monowarstwy. Technika polega na pomiarze ilości zaadsorbowanego gazu w funkcji ciśnienia przy stałej temperaturze i sporządzeniu izoterm adsorpcji jako zależności zaadsorbowanej ilości gazu od ciśnienia względnego. Izotermę adsorpcji wykorzystuje się następnie do obliczenia pola powierzchni monowarstwy odpowiadającej ilości zaadsorbowanego gazu na podstawie równania BET. Norma ISO 9277:2010 [31] zapewnia zestandaryzowaną metodę oznaczania powierzchni właściwej ciał stałych techniką adsorpcji gazu BET⁷. Metoda BET nie znajduje jednak zastosowania w przypadku wszystkich materiałów, a wyżej wymieniona norma ISO ma zastosowanie tylko w przypadku izoterm adsorpcji typu II i IV. W załączniku C do normy ISO przedstawiono strategię oznaczania powierzchni właściwej materiałów za pomocą izotermi typu I. Dalsze informacje na temat wykorzystania fizysorpcji gazów do oznaczania pola powierzchni można znaleźć w raporcie technicznym IUPAC dotyczącym tego zagadnienia. [32] Powierzchnię właściwą można zmierzyć metodami innymi niż adsorpcja gazu; w niektórych przypadkach (np. zawiesin) mogą być wręcz wymagane.

Obliczanie powierzchni właściwej przypadającej na objętość metodą BET wymaga informacji o gęstości danej substancji. Informacja o gęstości **względnej** jest wymagana zgodnie z załącznikiem VII do rozporządzenia REACH, sekcja 7.4; szczegółowe informacje na temat sposobów mierzenia i raportowania gęstości względnej można znaleźć w stosownym poradniku ECHA [33]. W celu wyznaczenia prawidłowej wartości powierzchni właściwej przypadającej na objętość należy wziąć pod uwagę kilka istotnych rozróżnień.

⁷ Zgodnie z raportem JRC [9] nanomateriał musi być materiałem stałym, zawierającym cząstki (lub składającym się z nich).

- Terminy „gęstość” i „gęstość względna” mogą odnosić się do różnych wartości lub pojęć. Gęstość właściwa jest określana względem gęstości wody; jest to wielkość bezwymiarowa (zob. rozdział R.7a Poradnika na temat wymagań informacyjnych i oceny bezpieczeństwa chemicznego) [33]. Do podania gęstości względnej konieczna jest jednak znajomość gęstości rzeczywistej. Ponadto termin „gęstość” często odnosi się do różnych wartości, w tym do gęstości nasypowej, gęstości nasypowej z usadem czy gęstości szkieletowej.

Wartości te mierzy się różnymi metodami. Do obliczenia powierzchni właściwej przypadającej na objętość wymagana jest informacja o **gęstości szkieletowej**; informacje o gęstości nasypowej czy gęstości nasypowej z usadem nie są odpowiednie do obliczania powierzchni właściwej przypadającej na objętość. Gęstość jest ilorazem masy m i jej objętości V . Wartość gęstości szkieletowej otrzymuje się, gdy objętość mierzona jest z wyłączeniem pustych przestrzeni między cząstkami oraz przestrzeni porów w samych cząstkach. Gęstość szkieletową mierzy się zazwyczaj techniką piknometrii gazowej (np. z wykorzystaniem normy ISO 12154:2014). Dalsze informacje na temat pomiarów gęstości odpowiednich do potrzeb przeliczania powierzchni właściwej przypadającej na masę na powierzchnię właściwą przypadającą na objętość można znaleźć w aktualnej roboczej wersji Wytycznych OECD dotyczących pomiarów pola powierzchni metodą BET.

3.1.4.3. Raportowanie w dokumentacji

W przypadku składania informacji na temat pojedynczych nanopostaci rejestrujący muszą podać:

- powierzchnię właściwą każdej nanopostaci (powierzchnię przypadającą na masę, powierzchnię przypadającą na objętość albo obie te wartości),
- zakres wartości dla pojedynczej nanopostaci oddający zmienność między seriami,
- opis metody wykorzystanej do oznaczenia pola powierzchni,
- w przypadku podawania wartości powierzchni właściwej przypadającej na objętość pochodzących z pomiarów BET rejestrujący musi również przedstawić informacje o gęstości szkieletowej koniecznej do oznaczenia powierzchni właściwej przypadającej na objętość.

4. Zestawy nanopostaci

Zgodnie z zapisami załącznika VI do rozporządzenia REACH: „Zestaw podobnych nanopostaci” to zestaw nanopostaci scharakteryzowanych zgodnie z sekcją 2.4, gdzie jasno określone granice właściwości wymienionych w punktach 2.4.2–5 poszczególnych nanopostaci w zestawie umożliwiają stwierdzenie, że ich ocenę zagrożenia, narażenia i ryzyka można przeprowadzić łącznie. Należy przedstawić uzasadnienie z wyjaśnieniem, dlaczego zmiany w obrębie tych granic nie mają wpływu na ocenę zagrożenia, narażenia i ryzyka podobnych nanopostaci w ramach zestawu. Dana nanopostać może należeć tylko do jednego zestawu podobnych nanopostaci.

Rejestrujący może więc identyfikować i charakteryzować nanopostaci jako zestawy podobnych nanopostaci, jeśli spełnione są konkretne warunki:

- 1) Konieczne jest jasne określenie zakresów parametrów podanych w sekcjach 2.4.2–5. Zmienne wartości będą w tym przypadku wynikiem połączenia informacji na temat różnych nanopostaci (tj. różnych parametrów, takich jak kształt, rozkład wielkości cząstek, modyfikacja powierzchni czy powierzchnia właściwa; dodatkowe informacje na temat sytuacji tworzących różne nanopostacie można znaleźć w sekcji 3).

2) Należy przedłożyć uzasadnienie:

- Możliwość łączenia ocen zagrożeń, tj. powodów, dla których profil zagrożeń jest taki sam dla wszystkich nanopostaci. Dopuszcza się nieznaczną zmienność, pod warunkiem że ocena zagrożeń jest oparta na ostrożnych założeniach oraz możliwe jest sformułowanie pojedynczego wniosku o zagrożeniach dla całego zestawu. Na przykład dla rozkładu wielkości cząstek możliwe jest uwzględnienie w ramach tego samego zestawu stopniowych zmian w stopniu zagrożenia dla malejących rozmiarów cząstek. Może to być uzasadnione odpowiednim doбором materiału badawczego.

Co istotne, ma to zastosowanie do wszystkich informacji podawanych według załączników VII–X. Przedstawiane informacje muszą być reprezentatywne dla każdej nanopostaci objętej zestawem. Dotyczy to również informacji według nowych punktów końcowych właściwych dla nanomateriałów, jak załącznik VII, punkt 7.14 bis – Pylistość.

Opracowanie zestawu nanopostaci nie powinno zastępować opracowania przekrojowego dla poszczególnych nanopostaci. Rejestrujący może utworzyć odpowiedni zestaw nanopostaci, jeśli jest w stanie wykazać, że ocena zagrożeń ma zastosowanie do kilku nanopostaci na podstawie uzasadnienia jej zastosowania do wszystkich punktów końcowych. Jednak jeśli rejestrujący w odniesieniu do różnych punktów końcowych musi polegać na określonej hipotezie, obowiązkowe staje się oddzielne zgłaszanie nanopostaci.

Nie oznacza to jednak konieczności opracowywania przez rejestrującego różnych zestawów danych dla każdej nanopostaci. Do przedmiotowych nanopostaci można zastosować podejście przekrojowe, zgodnie z sekcją 1.5 załącznika XI do rozporządzenia REACH.

Uzasadnieniu powinny zawsze towarzyszyć potwierdzające je dane; może ono również zawierać propozycje badań mających potwierdzić przyjętą hipotezę.

- Dlaczego możliwa jest również łączna analiza narażenia i ryzyka dla zestawu nanopostaci. W praktyce, jeśli do całego zestawu zastosowanie ma ten sam profil zagrożeń i możliwe jest sformułowanie wspólnego wniosku dotyczącego oceny narażenia, również analiza ryzyka powinna dotyczyć zestawu nanopostaci.

Podstawą oceny ryzyka jest ocena zagrożeń związanych z nanopostaciami oraz ocena narażenia. Przedstawiona poniżej *kolejność działań dotyczy warunków, w których możliwe jest wykonanie łącznej oceny zagrożeń związanych z nanopostaciami.*

Przy ocenie narażenia na nanopostacie lub zestawie nanopostaci: nie jest wymagane tworzenie nowych nanopostaci lub zestawów nanopostaci wyłącznie z powodu różnych ich zastosowań. Zestaw powinien natomiast zawierać pełne wyszczególnienie zastosowań (i odpowiadających im czynności pomocniczych) wszystkich nanopostaci. W stosownych przypadkach zidentyfikowane zastosowania należy poddać ocenie wykazującej ich bezpieczeństwo. Ocena taka musi mieć zastosowanie do wszystkich nanopostaci, nawet jeśli w praktyce określona nanopostać nie miała (dotychczas) określonego zastosowania.

Dla ułatwienia tworzenia zestawu w niniejszym poradniku dla każdego parametru podano zasady wyjaśniające wyznaczenie granic zestawu nanopostaci. Zasady te wyjaśniają, w których przypadkach różnice w parametrach charakterystyki wymienionych w sekcjach 2.4.2–5 załącznika VI mogą wymuszać stworzenie nowego zestawu nanopostaci. W poradniku zawarto również wskazówki dotyczące informacji, które należy przedłożyć w ramach uzasadnienia każdego zestawu nanopostaci.

Tak jak w przypadku identyfikacji nanopostaci (zob. sekcja 3) wyjaśnienia w zakresie sposobu konstruowania zestawu nanopostaci podawane są dla większej jasności oddzielnie dla indywidualnych parametrów. Podczas konstruowania zestawu należy jednak wziąć pod uwagę zmienność wszystkich parametrów charakterystyki wymienionych w sekcjach 2.4.2–5 załącznika VI wraz ze zmiennością składu chemicznego.

Jeśli rejestrujący tworzy zestaw nanopostaci, podawane informacje muszą mieć zastosowanie do całego zestawu. Przy raportowaniu parametrów nanopostaci definiujących granice zestawu nanopostaci należy stosować zasady raportowania określone w sekcji 3 dla pojedynczych nanopostaci.

Dana nanopostać może należeć tylko do jednego zestawu.

4.1. Rozkład wielkości cząstek i liczbowy ułamek cząstek składowych

4.1.1. Zasady określania granic zestawów nanopostaci

Jeśli zgodnie z istniejącą wiedzą naukową dla określonej substancji w zakresie 1–100 nm występuje próg wielkości cząstki wywołujący charakterystyczny efekt dla cząstek o rozmiarach poniżej lub powyżej tego progu, rejestrujący musi zdefiniować dwa różne zestawy nanopostaci. Jeśli określona nanopostać zawiera cząstki o rozmiarach poniżej i powyżej wartości progowej, rejestrujący może rozważyć (z podaniem uzasadnienia), w którym zestawie umieścić daną nanopostać (np. w zestawie opartym na najgorszym możliwym scenariuszu). Progowa wielkość cząstki zależy od substancji, a jej wpływ na niektóre właściwości może być w każdym przypadku mniej lub bardziej istotny. Zależny od wielkości cząstki efekt progowy może mieć związek z uwięzieniem kwantowym lub innymi właściwościami mającymi wpływ na zagrożenie (np. sztywnością). Rejestrujący musi na podstawie dostępnych informacji ocenić, czy dla nanopostaci objętych zestawem istnieje efekt progowy. Rejestrujący musi uwzględnić tę ocenę w uzasadnieniu.

Biorąc pod uwagę wpływ wielkości cząstek na właściwości substancji, w tym na zagrożenia związane z substancją, rejestrujący musi podczas konstruowania wszelkich zestawów nanopostaci uwzględnić wpływ rozkładu wielkości cząstek. Rejestrujący musi uzasadnić, dlaczego rozkład wielkości cząstek różnych nanopostaci objętych zestawem nie zmienia ocen zagrożeń, narażenia i ryzyka dla przedmiotowych nanopostaci. Uzasadnienie przedłożone przez rejestrującego powinno odnosić się do następujących zagadnień:

- W jaki sposób wielkość cząstek różnych nanopostaci wpływa na szybkość rozpuszczania i rozpuszczalność elementów zestawu?
- W jaki sposób wielkość cząstek różnych nanopostaci wchodzących w skład zestawu wpływa na zachowanie toksykokinetyczne, a także na los i (bio)dostępność elementów zestawu?
- W jaki sposób wielkość cząstek różnych nanopostaci wchodzących w skład zestawu wpływa na (eko)toksyczność elementów zestawu? Czy istnieje bezpośredni związek między wielkością cząstek a (eko)toksycznością?

4.1.2. Raportowanie w dokumentacji

Jako minimum i zgodnie z wymogami sekcji 3.1.1.2.1 dla pojedynczej nanopostaci rejestrujący składający dokumentację zestawu musi przedstawić rozkład wielkości cząstek i liczbę frakcji cząstek tworzących nanopostacie wchodzące w skład zestawu, z podaniem najmniejszych i największych wartości d_{10} , d_{50} i d_{90} . Rejestrujący musi również podać wartości graniczne zestawu nanopostaci, wyznaczone przez najmniejszą d_{10} i największą wartość d_{90} .

Rejestrujący musi uzasadnić możliwość łączenia oceny zagrożeń związanych z nanopostaciami wchodzącymi w skład zestawu. Na podstawie przedstawionych powyżej zasad dotyczących wartości granicznych należy uzasadnić możliwość łączenia oceny zagrożeń związanych z nanopostaciami wchodzącymi w skład zestawu. Rejestrujący musi również przedstawić odpowiednie i wiarygodne dowody naukowe stanowiące podstawę uzasadnienia.

4.2. Kształt, wskaźnik kształtu i inne cechy morfologiczne

4.2.1. Kształt, w tym wskaźnik kształtu i informacja o strukturze organizacyjnej

4.2.1.1. Zasady określania granic zestawów nanopostaci

Kształt cząstek może wpływać na mechanizm interakcji między nanopostacią a komórką (np. kształt jest istotnym czynnikiem determinującym internalizację nanocząstek, a co za tym idzie — ich toksyczność) [34] i może wpływać na kinetykę odkładania się i wchłaniania nanopostaci w organizmie [35]. Na przykład kształt cząstek może wpływać na odkładanie się nanomateriałów w płucach przy wdychaniu [35].

Biorąc pod uwagę wpływ kształtu cząstek na (eko)toksyczne właściwości nanopostaci, podczas konstruowania zestawów należy zawsze uwzględniać różnice w kształtach cząstek. Jeśli nanopostacie zarejestrowanej substancji należą do różnych kategorii kształtów (cząstek sferoidalnych, wydłużonych, płaskich lub wielokształtnych, zgodnie z definicją w sekcji 3.1.2.1.3), to a priori nie mogą być elementami tego samego zestawu. Rejestrujący może rozważyć włączenie nanopostaci (np. sferoidalnych i wydłużonych) do tego samego zestawu, jeśli nie istnieją istotne różnice we wskaźniku kształtu (np. nanopostacie o wskaźniku kształtu 3:1 i nanopostacie o wskaźniku kształtu 4:1), jednak konieczne jest przedstawienie stosownego uzasadnienia.

Nanopostacie sferoidalne

Nanopostacie z cząstkami o różnych kształtach należących do kategorii cząstek sferoidalnych (np. nanopostacie kuliste lub piramidowe) mogą, lecz nie muszą charakteryzować się różnym profilem zagrożeń. Jeśli publikacje naukowe lub badania (eko)toksykologiczne wykazują, że różnice w kształcie cząstek prowadzą do różnic w profilu (eko)toksykologicznym, konieczne może być raportowanie nanopostaci w różnych zestawach. W związku z powyższym, jeśli rejestrujący zdecyduje się na złożenie w tym samym zestawie nanopostaci z cząstkami o różnych kształtach należących do kategorii cząstek sferoidalnych, musi uzasadnić, dlaczego różnice w kształcie nie wpływają na profil zagrożeń związanych z różnymi nanopostaciami. Można to na przykład wykazać przez podanie literatury wskazującej, że kształt nanopostaci nie wpływa na profil zagrożeń, lub przez postępowanie zgodnie z kryteriami dostępnymi ram grupowania cząstek — zob. na przykład ramy opracowane przez ECETOC dla toksyczności wziewnej [36].

Płaskie

Konkretny kształt (płytki, dyski itp.) oraz grubość i wymiary boczne cząstek płaskich mogą różnić się między sobą. Rejestrujący musi uzasadnić sposób, w jaki parametry te wpływają na profil (eko)toksykologiczny różnych nanopostaci. W przypadku jednoczesnego zgłaszania różnych nanopostaci rejestrujący musi uzasadnić, dlaczego różnice nie mają wpływu na profil zagrożeń.

Nanopostacie wydłużone

Nanopostacie z cząstkami o różnych kształtach należących do kategorii cząstek wydłużonych (np. nanorurki, nanodruty, nanopręty) mogą mieć różne właściwości i różne profile zagrożeń. Co do zasady takich nanopostaci nie należy łączyć w tym samym zestawie.

Ponadto w przypadku cząstek wydłużonych, a szczególnie cząstek o wysokim wskaźniku kształtu, różnice parametrów mogą mieć wpływ na (eko)toksyczność. Rejestrujący ma obowiązek w pierwszej kolejności rozważyć zmienność szerokości (tj. średnicy przekroju).

Szerokość, wraz z długością, uznawana jest za krytyczny parametr, który może być wykorzystywany jako orientacyjny wskaźnik sztywności nanopostaci. Rejestrujący musi uwzględnić sztywność nanopostaci, co wiąże się z wymaganiami dotyczącym rozkładu wielkości cząstek w punkcie 2.4.2 załącznika VI do rozporządzenia REACH, oraz uzasadnić, w jaki sposób zmienność szerokości cząstek różnych postaci wpływa na sztywność cząstek, a w konsekwencji – na profil (eko)toksykologiczny różnych nanopostaci. W przypadku występowania zmienności szerokości cząstek konstytuujących nanopostacie wchodzące w skład zestawu rejestrujący musi przedstawić uzasadnienie, w którym wykaże, że taka zmienność nie wpływa na łączną ocenę zagrożeń związanych z tymi nanopostaciami.

Podczas tworzenia zestawu nanopostaci rejestrujący musi również uwzględnić zmienność długości i wskaźnika kształtu cząstek wydłużonych. Rejestrujący musi przedstawić uzasadnienie, w którym wykaże, że zmienność długości lub wskaźnika kształtu cząstek tworzących nanopostacie wchodzące w skład zestawu – jeśli występuje – nie wpływa na łączną ocenę zagrożeń związanych z tymi nanopostaciami.

W związku z powyższym rejestrujący powinien podjąć decyzję, czy tworzyć dodatkowe zestawy na podstawie wyżej wymienionych dodatkowych parametrów, i uzasadnić swój wybór w dokumentacji rejestracyjnej. Jeśli znane są (np. z danych literaturowych lub pomiarów) wartości progowe długości cząstek odpowiedzialne za różnice w ich zachowaniu, na przykład powiązane z potencjałem rakotwórczym typowym dla materiałów włóknistych, rejestrujący musi wziąć pod uwagę te wartości progowe podczas tworzenia zestawu nanopostaci. Zatem jeśli przewidywane są inne zagrożenia dla długości większej niż na przykład 15 μm i niektórych nanopostaci obejmujących cząstki o długości powyżej i poniżej 15 μm , należy utworzyć dwa różne zestawy. Jeśli określona nanopostać obejmuje cząstki o długościach poniżej i powyżej wartości progowej, rejestrujący może rozważyć (z podaniem uzasadnienia), w którym zestawie umieścić daną nanopostać (np. w zestawie opartym na najgorszym możliwym scenariuszu).

Nanopostacie wielokształtne

Jeśli nanopostać składa się z cząstek o kształtach należących do różnych kategorii (np. kul i drutów), co do zasady taką nanopostać należy zgłaszać oddzielnie (tj. z utworzeniem nowego zestawu). Rejestrujący może mimo to rozważyć włączenie takiej nanopostaci do zestawu, w którym cząstki innych nanopostaci należą do jednej z kategorii kształtów. Taka decyzja musi mieć jednak uzasadnienie w podstawach wskazanych powyżej dla poszczególnych kształtów.

Na przykład dana postać obejmująca cząstki o wysokim wskaźniku kształtu może charakteryzować się większą (eko)toksycznością niż nanopostacie z cząstkami innych kształtów, w związku z czym nanopostacie z cząstkami innych kształtów mogą zostać włączone do zestawu nanopostaci obejmującego cząstki o wysokim wskaźniku kształtu z uzasadnieniem opartym na najgorszym możliwym scenariuszu. Co istotne, uzasadnienie powinno obejmować wszelkie możliwe punkty końcowe. A zatem rejestrujący powinien uzasadnić, że dany kształt charakteryzuje się niższą (eko)toksycznością względem wszystkich punktów końcowych.

4.2.1.2. Raportowanie w dokumentacji

Zgłaszając zestaw nanopostaci, rejestrujący powinien zawsze przedstawić:

- kategorię kształtu dla zestawu (np. cząstki sferoidalne),
- wykaz konkretnych kształtów wchodzących w skład danego zestawu (np. cząstki kuliste, sześciennie, piramidalne),
- zakres liczby ścian lub warstw cząstek o strukturze organizacyjnej (np. nanorurek, nanocebulek). Zakres ten powinien odzwierciedlać zmienność między nanopostaciami wchodzącymi w skład zestawu,
- obraz z mikroskopii elektronowej dla każdej nanopostaci o różnych kształtach wchodzącej w skład zestawu (tj. jeden obraz dla kształtu kulistego, jeden dla sześciennego) lub dla każdej nanopostaci charakteryzującej się inną kombinacją różnych kształtów. W praktyce oznacza to, że jeśli zestaw obejmuje dwie nanopostacie złożone w 100% z cząstek kulistych, dwie złożone w 100% z cząstek sześciennych i trzy o różnej zawartości cząstek kulistych i sześciennych, należy przedstawić w sumie trzy obrazy mikroskopii elektronowej (jeden dla cząstek w 100% kulistych, jeden dla cząstek w 100% sześciennych oraz jeden reprezentatywny obraz dla nanopostaci będącej kombinacją cząstek kulistych i sześciennych).

Ponadto:

W przypadku zestawu **nanopostaci wydłużonych** rejestrujący powinien podać:

- zakres wskaźników kształtu różnych nanopostaci wchodzących w skład zestawu,
- maksymalną i minimalną długość nanopostaci wchodzących w skład zestawu,
- w stosownych przypadkach (np. gdy uzasadnienie opiera się na sztywności cząstek) – informację o orientacyjnej sztywności nanopostaci wchodzących w skład zestawu (np. na podstawie średnicy lub szerokości przekrojów).

W przypadku zestawu nanopostaci **płaskich** rejestrujący powinien podać:

- zakres wskaźników kształtu różnych nanopostaci wchodzących w skład zestawu,
- wartości graniczne wymiarów bocznych zestawu (tj. dwóch prostopadłych wymiarów innych niż grubość): maksymalną i minimalną wartość wymiarów bocznych nanopostaci wchodzących w skład zestawu,
- w stosownych przypadkach (np. gdy uzasadnienie opiera się na sztywności cząstek) – informację o orientacyjnej sztywności nanopostaci wchodzących w skład zestawu.

W przypadku zestawu nanopostaci **obejmujących cząstki o różnych kształtach należących do tej samej kategorii kształtów** rejestrujący powinien podać:

- kategorię kształtu nanopostaci wchodzących w skład zestawu (np. cząstek sferoidalnych),
- zakres (wyrażony w procentach) udziału kształtów wchodzących w skład zestawu (np. w skład zestawu wchodzi nanopostacie złożone z 20–40% cząstek kulistych i 80–60% cząstek sześciennych),
- raportowanie zakresów wielkości cząstek w zależności od kategorii kształtów.

W przypadku **zestawu zawierającego nanopostacie obejmujące cząstki o różnych kształtach należących do różnych kategorii kształtów (wielokształtne)** rejestrujący powinien podać:

- kategorie kształtów różnych nanopostaci wchodzących w skład zestawu,
- zakres (wyrażony w procentach) udziału kształtów wchodzących w skład zestawu (np. w skład zestawu wchodzi nanopostacie złożone z 20–40% cząstek kulistych i 80–60% płytek),

- raportowanie zakresów wielkości cząstek w zależności od kategorii kształtów.

Na podstawie przedstawionych powyżej zasad dotyczących wartości granicznych należy uzasadnić możliwość łączenia oceny zagrożeń związanych z nanopostaciami wchodzącymi w skład zestawu. Rejestrujący musi również przedstawić odpowiednie i wiarygodne dowody naukowe stanowiące podstawę uzasadnienia.

4.2.2. Krystaliczność

4.2.2.1. Zasady określania granic zestawów nanopostaci

Krystaliczność może wpływać na zachowanie i (eko)toksyczność nanopostaci. Postacie amorficzne i krystaliczne (np. krzemionka amorficzna i krystaliczna) mogą charakteryzować się różnym profilem zagrożeń; może to też dotyczyć różnych struktur krystalicznych tej samej substancji.

W związku z powyższym nanopostacie całkowicie amorficzne i całkowicie krystaliczne a priori nie mogą być elementami tego samego zestawu.

Podobnie nanopostacie o różnej strukturze krystalicznej (np. nanopostać rutyłowa i nanopostać anatazowa) a priori nie mogą być elementami tego samego zestawu.

Nanopostacie o różnych strukturach krystalicznych mogą zostać zgrupowane w tym samym zestawie po przedstawieniu uzasadnienia – na przykład gdy istnieją dowody naukowe wykazujące brak różnic w zagrożeniu między dwiema strukturami lub gdy nanopostacie są łatwo rozpuszczalne w stosownych ośrodkach biologicznych i środowiskowych.

Dla nanopostaci o mieszanej krystaliczności możliwe są następujące sytuacje:

1. nanopostać składająca się z cząstek amorficznych i cząstek o jednej precyzyjnie określonej strukturze krystalicznej (np. 30% wag. amorficznego TiO_2 i 70% wag. rutyłu),
2. nanopostać składająca się z cząstek amorficznych i cząstek o więcej niż jednej strukturze krystalicznej (np. 20% wag. amorficznego TiO_2 , 30% wag. rutyłu, 50% wag. anatazu),
3. nanopostać składająca się z cząstek o co najmniej dwóch precyzyjnie określonych strukturach krystalicznych (np. 70% wag. rutyłu, 30% wag. anatazu).

Jeśli występują więcej niż dwie postacie krystaliczne, liczba kombinacji gwałtownie rośnie.

Wyżej wymienione różne nanopostacie nie mogą być zgłaszane razem z nanopostaciami wyłącznie krystalicznymi lub wyłącznie amorficznymi, chyba że jedna ze struktur krystalicznych jest powszechnie znana jako bardziej toksyczna i tym samym podczas tworzenia zestawów nanopostaci można się oprzeć na najgorszym możliwym scenariuszu.

Należy podkreślić, że informacje na temat krystaliczności uzyskane dzięki analizie XRD nanopostaci zostaną również wykorzystane w połączeniu z innymi technikami (np. ICP, TGA) do określenia pełnego składu chemicznego nanopostaci (zakresów stężeń elementów składowych, zanieczyszczeń, dodatków).

4.2.2.2. Raportowanie w dokumentacji

W przypadku podawania w dokumentacji informacji na temat krystaliczności zestawu nanopostaci rejestrujący musi przede wszystkim przedstawić:

W przypadku **zestawu, w którego skład wchodzi nanopostacie amorficzne:**

- reprezentatywną analizę (np. XRD) stanowiącą dowód amorficznego charakteru nanopostaci wchodzących w skład zestawu,
- opis zastosowanych metod analitycznych,
- wyraźne wskazanie, że zestaw zawiera wyłącznie nanopostacie amorficzne.

W przypadku **zestawu, w którego skład wchodzi nanopostacie krystaliczne o precyzyjnie określonej strukturze krystalicznej:**

- nazwę konkretnej struktury krystalicznej (np. rutil),
- typowy obraz dyfrakcyjny,
- opis zastosowanych metod analitycznych,
- wyraźne wskazanie, że zestaw zawiera wyłącznie nanopostacie złożone z cząstek o jednej określonej strukturze krystalicznej (np. rutilowej).

W przypadku **zestawu, w którego skład wchodzi nanopostacie krystaliczne, przy czym poszczególne nanopostacie** składają się z cząstek **o więcej niż jednej strukturze krystalicznej:**

- nazwy i zakresy (w postaci procentów wagowych) różnych struktur krystalicznych wchodzących w skład zestawu (np. 20–40% wag. struktury krystalicznej 1, 80–60% wag. struktury krystalicznej 2),
- typowe obrazy dyfrakcyjne zarejestrowane dla nanopostaci stanowiących granice zestawu,
- opis zastosowanych metod analitycznych,

W przypadku zestawu, w którego skład wchodzi **nanopostacie częściowo krystaliczne:**

- nazwy i zakresy (w postaci procentów wagowych) różnych struktur krystalicznych wchodzących w skład zestawu i zakres frakcji amorficznej (np. 20–40% wag. rutilu, 60–10% wag. anatazu, 20–50% wag. amorficznego dwutlenku tytanu),
- typowy obraz dyfrakcyjny zarejestrowany dla nanopostaci stanowiących granice zestawu,
- opis zastosowanych metod analitycznych,

Na podstawie przedstawionych powyżej zasad dotyczących wartości granicznych należy uzasadnić możliwość łączenia oceny zagrożeń związanych z nanopostaciami wchodzącymi w skład zestawu. Rejestrujący musi również przedstawić odpowiednie i wiarygodne dowody naukowe stanowiące podstawę uzasadnienia.

4.3. Funkcjonalizacja lub modyfikacja powierzchni

4.3.1. Zasady określania granic zestawów nanopostaci

Z uwagi na dużą powierzchnię właściwą nanomateriałów chemizm powierzchniowy nanopostaci może mieć znaczny wpływ na jej właściwości ([37], [38], [39]).

Jeśli rejestracja obejmuje jednocześnie nanopostacie z modyfikacją powierzchni i nanopostacie bez modyfikacji powierzchni, to a priori nie mogą być one elementami tego samego zestawu. Rejestrujący powinien zamiast tego stworzyć co najmniej dwa zestawy nanopostaci: jeden dla nanopostaci bez modyfikacji powierzchni i jeden dla nanopostaci z modyfikacją powierzchni (pod warunkiem że pozostałe parametry pozostają bez zmian).

Wszelkie różnice w stosowanych środkach modyfikujących powierzchnię lub w warunkach reakcji mogą skutkować innym chemizmem powierzchniowym powstającej nanopostaci. W

konsekwencji różny chemizm powierzchniowy może odpowiadać za inny profil zagrożeń danej nanopostaci.

Zgodnie z powyższym, co do zasady, gdy nanopostać substancji poddawana jest różnym modyfikacjom powierzchni, każda z tych modyfikacji musi skutkować zgłoszeniem oddzielnej nanopostaci w sekcji 1.2 dokumentacji rejestracyjnej.

Ewentualnie rejestrujący może podjąć decyzję o zgrupowaniu różnych nanopostaci z modyfikacją powierzchni w jednym zestawie podobnych nanopostaci, ale tylko wówczas, gdy spełnione są następujące warunki:

- 1) Substancje modyfikujące powierzchnię są podobne pod względem chemicznym (wspólne grupy funkcyjne, podobne łańcuchy alkilowe itp.).
- 2) Chemizm powierzchniowy będący wynikiem modyfikacji jest podobny w aspekcie tworzenia na powierzchni określonych grup funkcyjnych oraz w aspekcie ogólnego składu powierzchni cząstki.
- 3) Nie oczekuje się istotnej zmienności procentowego pokrycia powierzchni cząstki.
- 4) Nie istnieją różnice w (eko)toksyczności użytych substancji modyfikujących powierzchnię, a funkcjonalizacja lub modyfikacja powierzchni nie zmienia zachowania toksykokinetycznego cząstek.

Rejestrujący musi wyjaśnić i uzasadnić w dokumentacji spełnienie wszystkich wymienionych powyżej punktów dotyczących wchodzących w skład zestawu nanopostaci z różnymi modyfikacjami powierzchni.

W przypadku stosowania sekwencyjnych modyfikacji powierzchni i tworzenia wielu warstw powierzchniowych, jeśli konstruowany jest zestaw nanopostaci, należy wziąć pod uwagę różnice w kolejności warstw, nie tylko charakter lub skład warstwy skrajnie zewnętrznej.

4.3.2. Raportowanie w dokumentacji

Przedstawiając informacje na temat chemizmu zestawu nanopostaci, rejestrujący musi podać:

- wykaz wszystkich substancji wykorzystanych do modyfikacji powierzchni wszystkich nanopostaci wchodzących w skład zestawu (tj. wykaz nazw IUPAC, numerów CAS i WE),
- opis wspólnego rodzaju zastosowanej reakcji lub obróbki i grup funkcyjnych wprowadzonych przez modyfikacje chemiczne. Możliwe jest przedstawienie schematów wizualnie opisujących funkcjonalizację lub modyfikację nanopostaci wchodzących w skład zestawu,
- opis grup funkcyjnych wprowadzonych przez modyfikacje (np. grupy karboksylowe, aminowe, hydroksylowe),
- wskazanie górnej i dolnej granicy procentowego pokrycia powierzchni cząstki dla nanopostaci stanowiących część zestawu oraz względny udział wagowy i rodzaj substancji modyfikującej powierzchnię,
- reprezentatywne dane analityczne określające całościowy skład nanopostaci wchodzących w skład zestawu, w tym modyfikacji powierzchni, wraz z opisem użytych metod analitycznych.

Na podstawie przedstawionych powyżej zasad dotyczących wartości granicznych należy uzasadnić możliwość łączenia oceny zagrożeń związanych z nanopostaciami wchodzącymi w skład zestawu. Rejestrujący musi również przedstawić odpowiednie i wiarygodne dowody naukowe stanowiące podstawę uzasadnienia.

4.4. Pole powierzchni (powierzchnia właściwa na jednostkę objętości, powierzchnia właściwa na jednostkę masy lub obie te wartości) dla zestawów nanopostaci

4.4.1. Zasady określania granic zestawów nanopostaci

Powierzchnia właściwa nanopostaci może mieć wpływ na ocenę zagrożeń związanych z konkretną nanopostacią. Przy zachowaniu równości pozostałych parametrów materiały o wyższej powierzchni właściwej wykazują większą reaktywność na powierzchni nanopostaci⁸. To z kolei może wpływać na takie właściwości nanopostaci, jak kinetyka rozpuszczania, toksyczność i ekotoksyczność.

Biorąc pod uwagę wpływ pola powierzchni na właściwości substancji, w tym na zagrożenia związane z substancją, rejestrujący musi podczas konstruowania zestawów nanopostaci uwzględnić wpływ powierzchni cząstek. Rejestrujący musi uzasadnić, dlaczego zakres powierzchni właściwych różnych nanopostaci objętych zestawem nie zmienia ocen zagrożeń, narażenia i ryzyka dla przedmiotowych nanopostaci. Uzasadnienie przedłożone przez rejestrującego powinno odnosić się do następujących zagadnień:

- W jaki sposób powierzchnia różnych nanopostaci wpływa na szybkość rozpuszczania i rozpuszczalność elementów zestawu?
- W jaki sposób powierzchnia różnych nanopostaci wchodzących w skład zestawu wpływa na zachowanie toksykokinetyczne, a także na los i (bio)dostępność elementów zestawu?
- W jaki sposób powierzchnia różnych nanopostaci wchodzących w skład zestawu wpływa na (eko)toksyczność elementów zestawu? Czy istnieje bezpośredni związek między powierzchnią cząstek a (eko)toksycznością?

Jeśli jest to potrzebne do oceny zagrożenia, rejestrujący powinni opracować oddzielne zestawy nanopostaci o wysokiej i niskiej powierzchni właściwej. Niniejszy poradnik nie określa konkretnych granic liczbowych dla zakresów powierzchni właściwych wchodzących w skład określonego zestawu, ponieważ uznano, że granice te są zależne od materiału.

4.4.2. Raportowanie w dokumentacji

Biorąc pod uwagę, że zestaw nanopostaci może obejmować nanopostacie o różnych powierzchniach właściwych oraz że granice określonego zestawu powinny być wyraźnie podane, rejestrujący tworzący zestawy nanopostaci muszą przedstawić zakres powierzchni właściwych cząstek objętych danym zestawem (**powierzchnię właściwą minimalną i maksymalną**). Jeśli rejestrujący podaje zakres wartości powierzchni właściwej zestawu na jednostkę objętości wyznaczonych na podstawie pomiarów BET, powinien również przedstawić informację o gęstości szkieletowej substancji w sekcji 1.2 narzędzia IUCLID. Należy również podać informacje o metodach użytych do pomiaru powierzchni właściwej (na jednostkę objętości).

Na podstawie przedstawionych powyżej zasad dotyczących wartości granicznych należy uzasadnić możliwość łączenia oceny zagrożeń związanych z nanopostaciami wchodzącymi w skład zestawu. Rejestrujący musi również przedstawić odpowiednie i wiarygodne dowody naukowe stanowiące podstawę uzasadnienia.

⁸ Reaktywność można znormalizować względem jednostki powierzchni. Reaktywność na jednostkę powierzchni może przy wzroście pola powierzchni pozostawać stała mimo wzrostu całkowitej reaktywności.

5. Proces rejestracji

Proces rejestracji substancji obejmującej nanopostacie jest w dużym stopniu podobny do procesu rejestracji wszelkich innych postaci substancji i jest opisany w „Poradniku na temat rejestracji” [1]. W tej sekcji skupiono się na wyjaśnieniu głównych cech szczególnych związanych z rejestracją substancji w przypadku nanopostaci. Przegląd poszczególnych etapów rejestracji dotyczących nanomateriałów znajduje się w sekcji 5.5.

Praktyczne instrukcje dotyczące przygotowania dokumentacji rejestracyjnej obejmującej nanopostacie są dostępne w podręcznikach *Jak przygotować dokumentację rejestracyjną i PPORD* oraz *Jak przygotować dokumentację rejestracyjną obejmującą nanopostacie*, dostępnych pod adresem: <http://echa.europa.eu/manuals>.

5.1. Wymagania w zakresie informacji

Na mocy rozporządzenia REACH producenci i importerzy są odpowiedzialni za generowanie danych i uzyskiwanie informacji na temat substancji, które produkują lub importują; wykorzystanie tych informacji do oceny zagrożeń wynikających z produkcji i zastosowań substancji; oraz zapewnienie, że ryzyko, jakie mogą stwarzać substancje, jest kontrolowane. Następnie muszą udokumentować wszystkie powyższe informacje w dokumentacji rejestracyjnej i przedłożyć ją ECHA.

Zmiana załączników do rozporządzenia REACH dotycząca nanopostaci substancji stanowi, że każdy producent lub importer nanopostaci substancji musi szczegółowo zgłosić każdą nanopostać w dokumentacji rejestracyjnej odpowiedniej substancji.

W związku z tym — zgodnie z załącznikiem VI do rozporządzenia REACH, pkt 2.4 — każdy rejestrujący ma obowiązek scharakteryzować każdą nanopostać substancji, którą produkuje lub importuje, i podać te informacje w dokumentacji rejestracyjnej.

Ponadto dla każdego zakresu obrotu rozporządzenie REACH określa minimum informacji, które rejestrujący musi dostarczyć na temat swoistych właściwości danej substancji. Szczegóły przedstawiono w sekcji 4.1.1 Wytycznych dotyczących rejestracji [1]. Łączna ilość wszystkich postaci wyprodukowanej lub importowanej substancji, w tym wszystkich nanopostaci i form niebędących nanopostaciami, określa mające zastosowanie wymagania informacyjne dla rejestrowanej substancji. Poprawka do załączników do rozporządzenia REACH wprowadziła pewne zmiany w wymaganiach informacyjnych dotyczących swoistych właściwości, gdy rejestracja dotyczy nanopostaci substancji:

- Załączniki VII–XI do rozporządzenia REACH zawierają określone wymagania dotyczące informacji dla nanopostaci (np. pylistość) oraz modyfikacje istniejących nanopostaci w postaci możliwości adaptacyjnych.
- Informacje wymagane na mocy art. 10 i 12 rozporządzenia REACH (lub art. 17 i 18 w przypadku półproduktów wyodrębnianych) oraz powiązanych załączników muszą być podane konkretnie dla każdej nanopostaci lub zestawu nanopostaci. Innymi słowy: należy podać szczegółowe informacje dla każdej nanopostaci lub zestawu nanopostaci, aby spełnić każdy wymóg informacyjny w zakresie tonażowym rejestracji.
- Informacje o zastosowaniach: informacje o produkcji i zastosowaniach każdej nanopostaci substancji należy dostarczyć w ramach dokumentacji rejestracyjnej. Dokumentacja musi wyraźnie wskazywać, które zastosowania odpowiadają konkretnej nanopostaci lub zestawowi nanopostaci. Rejestracja może obejmować „wspierane dalsze zastosowanie” odpowiadające wytworzeniu nanopostaci z innej niż nanopostać substancji lub modyfikacji nanopostaci w inną nanopostać. W takim przypadku opis „wspieranego dalszego zastosowania” w

dokumentacji rejestracyjnej musi zawierać określone w sekcji 2.4 załącznika VI informacje o charakterystyce nanopostaci powstałej w wyniku tego zastosowania, a także informacje dotyczące (eko)toksyczności wymagane dla tej nanopostaci, jak wskazano powyżej.

Więcej informacji na temat gromadzenia informacji i generowania danych dotyczących nanomateriałów znajduje się w załącznikach do *Poradnika dotyczącego wymagań w zakresie informacji i oceny bezpieczeństwa chemicznego* dostępnych pod adresem: <https://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-reach>.

5.1.1. Spełnianie wymagań informacyjnych dla pojedynczych nanopostaci

Jak wskazano w sekcji 5.1, wymagania w zakresie informacji mające zastosowanie do substancji muszą być spełnione oddzielnie dla każdej nanopostaci lub zestawu nanopostaci. W konsekwencji – w przypadku rejestracji obejmujących kilka nanopostaci, dla każdej nanopostaci i dla każdego wymogu informacyjnego zgodnie z załącznikiem VII–X – rejestrujący musi przedłożyć:

- (i) badanie przeprowadzone na danych nanopostaciach; albo
- (ii) badanie przeprowadzone na innej postaci substancji, któremu towarzyszy uzasadnienie dotyczące konkretnego punktu końcowego, dlaczego informacje te są odpowiednie do oceny danej nanopostaci; albo
- (iii) odpowiednie dostosowanie przewidziane w załączniku XI do rozporządzenia REACH lub w kolumnie 2 odpowiedniego załącznika VII–X; albo
- (iv) propozycję przeprowadzenia badania na danej nanopostaci.

Rejestrujący muszą przedstawić jednoznaczną identyfikację i scharakteryzować nanopostacie stosowane w badaniach w celu spełnienia wymagań w zakresie informacji. Jeżeli dostępne informacje dotyczące identyfikacji i charakterystyki badanej nanopostaci nie są wystarczające do wykazania, że badanie dotyczy danej nanopostaci, należy przeprowadzić lub zaproponować dodatkowe badania (w przypadku badań na kręgowcach wymaganych na mocy załączników IX i X).

W przypadku wykorzystania danych wygenerowanych dla substancji w postaci innej niż nanomateriał w celu spełnienia wymogu informacyjnego należy zawsze przedstawić uzasadnienie takiego podejścia przekrojowego, zgodnie z sekcją 1.5 załącznika XI. Podobnie wykorzystanie danych wygenerowanych dla jednej nanopostaci substancji w celu spełnienia wymogu informacyjnego o innej nanopostaci musi być zawsze uzasadnione, zgodnie z sekcją 1.5 załącznika XI. Jeżeli potrzebne są dodatkowe badania, w celu spełnienia wymagań należy najpierw rozważyć metody bez wykorzystania zwierząt (*in silico*, *in chemico* i *in vitro*). Więcej informacji na temat stosowania podejścia przekrojowego w odniesieniu do nanomateriałów można znaleźć w poradniku ECHA, załącznik R.6-1: Zalecenia dotyczące nanomateriałów do aktualizacji poradnika na temat QSAR i grupowania chemikaliów.

5.1.2. Spełnianie wymagań informacyjnych dla zestawów nanopostaci

Jak wyjaśniono w sekcji 4 niniejszego dokumentu, w drodze odstępstwa od obowiązku przedłożenia informacji o charakterystyce i zagrożeniach, a także informacji o narażeniu i ocenie ryzyka dla każdej pojedynczej nanopostaci, rejestrujący mogą rejestrować poszczególne nanopostacie jako zestaw, jeżeli spełnione są dwa warunki:

- (i) rejestrujący określa jasno określone granice zestawu pod względem parametrów charakterystycznych nanopostaci, które są jego częścią;
- (ii) rejestrujący uzasadnia, że ocenę zagrożenia, narażenia i ryzyka nanopostaci można przeprowadzić wspólnie.

Gdy poszczególne nanopostacie są rejestrowane jako zestaw, wymagania załącznika VII–X można spełnić, przedkładając jeden zestaw danych o zagrożeniach obejmujący wszystkie nanopostacie ujęte w zestawie. Podobnie wymóg przeprowadzenia oceny bezpieczeństwa chemicznego nanopostaci objętych zestawem może zostać spełniony przez ocenę bezpieczeństwa chemicznego zestawu nanopostaci.

5.1.2.1. Wyraźne granice zestawów nanopostaci

Ponieważ zestaw obejmuje kilka nanopostaci, wymienione w sekcji 2.4 załącznika VI parametry charakterystyki muszą być opisane w formie zakresu zmienności (np. zakresu rozkładu wielkości cząstek) lub jako informacja o jednej lub kilku cechach (np. opis jednego lub kilku kształtów). Należy podać informacje dotyczące wszystkich parametrów charakterystyki wymienionych w sekcji 2.4 załącznika VI dla każdego zestawu nanopostaci. Informacje te należy podać w dokumentacji rejestracyjnej jako skład graniczny.

5.1.2.2. Uzasadnienie dla zestawów nanopostaci

Jak zauważono powyżej, każdy zestaw nanopostaci musi opierać się na konkretnym uzasadnieniu wykazującym, że oceny zagrożenia, narażenia i ryzyka nanopostaci w tym zestawie można przeprowadzić łącznie. Uzasadnienie musi odnosić się do wszystkich obowiązujących wymogów informacyjnych i zawsze musi być poparte danymi uzupełniającymi. Dokładniej — uzasadnienie musi spełniać poniższe warunki:

- Uzasadnienie musi odnosić się oddzielnie do wszystkich cech charakterystycznych wymienionych w sekcji 2.4 załącznika VI.
- Uzasadnienie musi być poparte dowodami naukowymi wykazującymi, że wymagania informacyjne załączników VII–X (cechy fizykochemiczne, los środowiskowy, ekotoksyczność i toksyczność) nanopostaci, które znajdują się w granicach zestawu nanopostaci, mogą być oceniane łącznie. Dla każdej cechy uzasadnienie musi podsumowywać dane pomocnicze.
- Każdy dowód naukowy, na którym opiera się uzasadnienie, należy przedstawić w formie (szczegółowego) podsumowania przebiegu badania.
- W przypadku każdej cechy uzasadnienie musi wskazać dowody naukowe potwierdzające, że wszystkie nanopostacie w zestawie mogą być oceniane łącznie. Wyjaśnienie to musi wykazać, że nanopostacie użyte do wygenerowania danych pomocniczych są reprezentatywne dla wszystkich nanopostaci znajdujących się w granicach zestawu.

5.1.2.3. Dane z załącznika VII–X dla zestawów nanopostaci

Po ustaleniu i naukowym uzasadnieniu dla zestawu nanopostaci należy wygenerować odpowiednie informacje z załącznika VII–X i dostarczyć je. Informacje, które należy przedłożyć w przypadku każdego wymogu informacyjnego dla zestawu nanopostaci, są takie, jak opisano w sekcji 5.1.1.

Rejestracja kilku nanopostaci za pomocą zestawu podobnych nanopostaci umożliwia przedłożenie jednego zestawu danych w celu spełnienia wszystkich wymagań informacyjnych załączników VII–X dla wszystkich nanopostaci w zestawie. Dlatego każde przedłożone badanie musi być przeprowadzone na jednej z nanopostaci objętych zestawem. Rejestrujący muszą przedstawić jasną identyfikację i pełną charakterystykę nanopostaci użytych w badaniu.

Jeżeli w celu spełnienia wymagania w zakresie informacji mającego zastosowanie do zestawu nanopostaci wykorzystuje się badanie przeprowadzone na formie niebędącej nanopostacią substancji lub na nanopostaci nieobjętej zestawem, należy zawsze przedstawić uzasadnienie takiego podejścia przekrojowego, zgodnie z sekcją 1.5 załącznika XI. Więcej informacji na temat stosowania podejścia przekrojowego w odniesieniu do nanomateriałów można znaleźć w

poradniku ECHA, załącznik R.6-1: Zalecenia dotyczące nanomateriałów do aktualizacji poradnika na temat QSAR i grupowania chemikaliów.

5.2. Wspólne przedłożenie danych

Niezależnie od tego, czy rejestrujący zdecydują się na przedłożenie informacji dotyczących poszczególnych nanopostaci, zestawów nanopostaci, czy ich kombinacji, rozporządzenie REACH wymaga, aby wszyscy rejestrujący tę samą substancję przedłożyli swoje dokumenty w ramach tego samego wspólnego przedłożenia i współpracowali w zakresie strategii rejestracji, aby uniknąć niepotrzebnego powielania testów i obniżyć koszty.

Informacje wymagane na podstawie załącznika VI, w tym charakterystyka nanopostaci, muszą być przedłożone oddzielnie przez każdego rejestrującego, w jego dokumentacji IUCLID. Informacje z załączników VII–X można przedłożyć wspólnie w dokumentacji wiodącego rejestrującego w imieniu członków rejestrujących. Alternatywnie — informacje te mogą być przedłożone oddzielnie przez każdego rejestrującego za pomocą mechanizmu opt-out (zob. również sekcja 5.2.3 niniejszego przewodnika). W każdym wypadku musi być jasne, której nanopostaci lub którego zestawu dotyczą dane informacje.

Kolejne podsekcje obejmują specyfikę rejestracji substancji obejmujących nanopostacie w ramach wspólnego przedłożenia, gdy prowadzona jest jako pojedyncze nanopostacie i za pomocą zestawów nanopostaci.

5.2.1. Rejestracja pojedynczych nanopostaci w ramach wspólnego przedłożenia

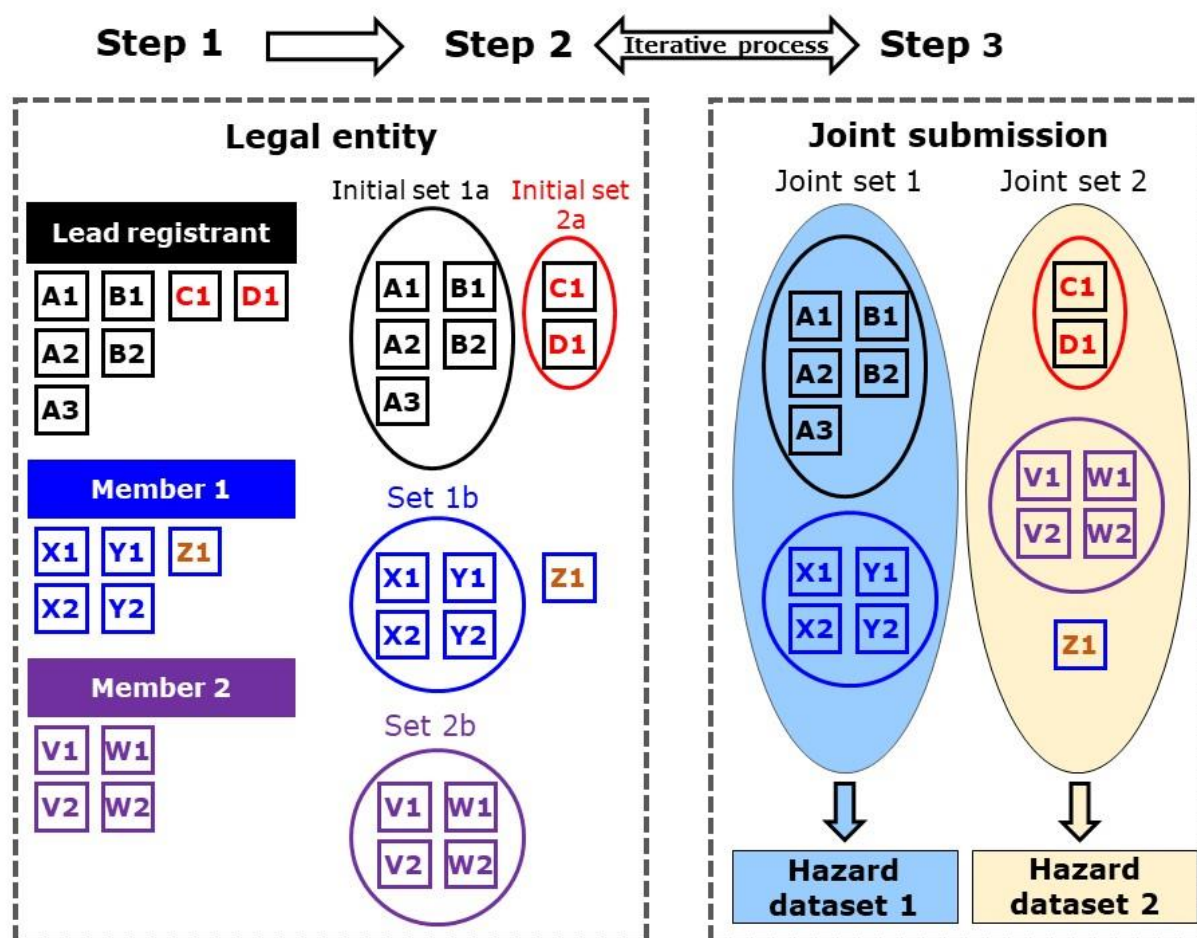
Podczas rejestracji pojedynczej nanopostaci nie może dla niej występować żadna zmienność parametrów charakterystyki z załącznika VI, z wyjątkiem wynikającej z określonego procesu produkcyjnego zmienności nanopostaci między partiami, jak określono w sekcji 3.1 niniejszego dokumentu. Oznacza to, że na przykład dwie nanopostacie wytworzone w dwóch różnych procesach produkcyjnych nie mogą być uważane za tę samą nanopostać (zob. również sekcja 3.1 dotycząca definicji nanopostaci).

Jak opisano w sekcji 3, różne procesy wytwarzania mogą prowadzić do niemal identycznych parametrów charakterystyki. Wytwarzane w ten sposób różne nanopostacie można rejestrować jako elementy składowe zestawu nanopostaci. W takich przypadkach utworzenie zestawu nanopostaci nie jest skomplikowane, ponieważ zmienność różnych cech charakterystycznych nanopostaci jest niewielka (zob. sekcja 4). Im mniejsza zmienność, tym łatwiejsze uzasadnienie połączenia różnych nanopostaci w jednym zestawie.

Rejestrujący mogą rozważyć objęcie wszystkich tych nanopostaci jednym albo kilkoma zestawami nanopostaci, jeśli spełniają warunki opisane w sekcji 5.1.2, powyżej. Jeśli nie zostanie wykorzystana ta opcja, wymagania dotyczące informacji muszą być spełnione oddzielnie dla każdej nanopostaci substancji.

5.2.2. Rejestracja zestawów nanopostaci w ramach wspólnego przedłożenia

W tej sekcji omówiono sposoby definiowania zestawów nanopostaci we wspólnym przedłożeniu oraz obowiązki zgłoszeniowe współrejestrujących. Szczegółowe informacje na temat tego, jak przeprowadzać takie raportowanie w IUCLID, znajdują się w odpowiednim podręczniku IUCLID. Rysunek 4 przedstawia proces identyfikacji nanopostaci i definiowania zestawów nanopostaci.



Rysunek 4: Schemat etapów identyfikacji nanopostaci, definiowania początkowych zestawów na poziomie każdego podmiotu prawnego oraz na poziomie wspólnego przedkładania informacji (kompozycje graniczne) i ostatecznego przedkładania zestawów danych (dane wymagane zgodnie z załącznikami VII–XI do rozporządzenia REACH).

Na rysunku 4 każde pole z kombinacją liter i cyfr reprezentuje określoną nanopostać. Nanopostacie o tym samym kolorze kombinacji liter i cyfr to nanopostacie, w przypadku których odpowiedni rejestrujący uważa, że wspólna ocena zagrożenia, narażenia i ryzyka może być uzasadniona. Czarne, czerwone, niebieskie i fioletowe owale — kółka reprezentują zestaw nanopostaci zgłoszony przez każdego rejestrującego w jego dokumentacji, zgodnie z załącznikiem VI do rozporządzenia REACH. Nanopostać Z1 oznacza pojedynczą nanopostać, dla której odpowiedni rejestrujący nie może uzasadnić wspólnej oceny zagrożenia, narażenia i ryzyka z innymi nanopostaciami, które produkuje lub importuje.

Wspólny zestaw 1 (owal z jasnoniebieskim tłem) reprezentuje zestaw nanopostaci uzgodniony przez różnych rejestrujących, dla którego przedłożono wspólny zestaw informacji o zagrożeniach zgodnie z załącznikiem VII–X do rozporządzenia REACH (zbiór nanopostaci opisanych w składzie granicznym), a także oceny narażenia i ryzyka. Ta graniczna kompozycja jest zdefiniowana na potrzeby powiązania pełnego zestawu danych na temat zagrożeń (zestawu danych nt. zagrożeń 1) z nanopostaciami A1, A2, A3, B1, B2, X1, X2, Y1 i Y2 (zgłaszanymi w dokumentacji głównego rejestrującego i członka 1 odpowiednio jako zestawy 1a i 1b) oraz opracowania uzasadnienia możliwości łączenia ocen zagrożeń, narażenia i ryzyka dla tych nanopostaci. Te same zasady dotyczą analogicznie wspólnego zestawu 2 (owal z żółtym tłem) i zestawu danych na temat zagrożeń 2. Zestaw danych na temat zagrożeń 2 ma zastosowanie do nanopostaci C1, D1, V1, V2, W1, W2 i Z1.

Etap 1 Identyfikacja każdej wyprodukowanej lub importowanej nanopostaci

Każdy rejestrujący (członek 1, członek 2 i główny rejestrujący na rysunku 4) musi w pierwszej kolejności wskazać nanopostacie wytwarzane lub importowane przez siebie (np. A1, A2, X1, V2 itd.). Członkowie powinni również omówić włączenie tych nanopostaci wytworzonych w dalszych zastosowaniach, które są wspólnie wspierane. Każde pole na rysunku 4 odpowiada jednej nanopostaci (zob. sekcja 3).

Etap 2 Zgłaszanie nanopostaci zgodnie z załącznikiem VI rozporządzenia REACH

Każdy rejestrujący musi scharakteryzować nanopostacie, które wytwarza lub importuje, zgodnie z załącznikiem VI rozporządzenia REACH. Rejestrujący może stworzyć wspólny zestaw nanopostaci, jeśli uzna, że może uzasadnić, że ocena zagrożenia, narażenia i ryzyka tych nanopostaci może być przeprowadzona wspólnie. Na przykład na rysunku 4 wiodący rejestrujący zgłasza dwie grupy nanopostaci, w przypadku których — jego zdaniem — ocenę zagrożenia, narażenia i ryzyka tych nanopostaci można przeprowadzić łącznie. Członek 1 i 2 zgłosili jedną grupę nanopostaci, dla której — ich zdaniem — ocenę zagrożenia, narażenia i ryzyka nanopostaci można przeprowadzić wspólnie. Członek 1 również uznał, że mają oddzielną nanopostać Z1.

Etap 3 Wspólne przedłożenie informacji o zagrożeniach zgodnie z załącznikami VII–X rozporządzenia REACH

W tym konkretnym przypadku współrejestrujący uzgodnili, że ich poszczególne nanopostacie zgłoszone na podstawie załącznika VI można połączyć w jeden zestaw lub więcej. Oznacza to, że dla każdego zestawu w ramach wspólnego przedłożenia uznali, że zagrożenia, narażenie i ryzyko ujętych w nim nanopostaci można ocenić wspólnie. Rejestrujący muszą zapewnić, że każdy zestaw nanopostaci spełnia warunki określone w sekcji 5.1.2 powyżej.

W każdym składzie granicznym odpowiedniego zestawu nanopostaci wiodący rejestrujący zapewni:

- jasny opis granicy zbioru nanopostaci, jak opisano w sekcji 5.1.2.1 powyżej;
- uzasadnienie, dlaczego ocenę zagrożenia, narażenia i ryzyka wszystkich nanopostaci w zestawie można przeprowadzić łącznie, jak opisano w sekcji 5.1.2.1 powyżej.

Wreszcie — w przypadku każdego zestawu nanopostaci wiodący rejestrujący musi dostarczyć odpowiednie informacje z załącznika VII–X, a także narażenie i ocenę ryzyka (na rysunku 4 Zestaw danych o zagrożeniach 1 dla wspólnego zestawu 1 i Zestaw danych o zagrożeniach 2 dla wspólnego zestawu 2), w taki sposób, aby było jasne, które informacje dotyczą którego zestawu nanopostaci.

Każdy współrejestrujący musi zgłosić w swojej dokumentacji rejestracyjnej zestaw nanopostaci, na której się opiera, w celu spełnienia wymagań dotyczących informacji o zagrożeniach, zgodnie z załącznikami VII–X rozporządzenia REACH, a także oceny narażenia i ryzyka. Każdy współrejestrujący musi powiązać swoje nanopostacie zgłoszone zgodnie z załącznikiem VI z odpowiednimi informacjami o zagrożeniach przedłożonymi dla odpowiedniego zestawu nanopostaci, zgodnie z załącznikami VII–X. Powiązanie to należy utworzyć poprzez odniesienie do składu granicznego odpowiedniego zestawu nanopostaci zgłoszonego w dokumentacji wiodącego rejestrującego.

5.2.3. Warunki skorzystania z opt-out ze wspólnie przedkładanych danych

Jak opisano w „Poradniku na temat rejestracji” [1], celem zasady: jedna substancja — jedna rejestracja jest przedłożenie jednego zestawu informacji na podstawie załączników VII–X dla każdej substancji. Rejestrujący może jednak przedłożyć część danych — lub wszystkie — z dokumentacji rejestracyjnej oddzielnie, na podstawie mechanizmu opt-out, jeżeli spełniony jest co najmniej jeden z warunków wymienionych w art. 11 ust. 3 rozporządzenia REACH. Ta ogólna zasada ma również zastosowanie do wspólnego przedkładania danych dotyczących

substancji obejmujących nanopostacie. Szczegółne względy mają jednak zastosowanie przy korzystaniu z pojęcia „zestawy nanopostaci” (sekcja 5.2.3.2)

Jednak — inaczej niż przy substancjach niebędących nanopostaciami — jeśli nanopostacie są objęte rejestracją, dokumentacja rejestracyjna musi zawierać informacje specyficzne dla każdej nanopostaci (lub zestawu nanopostaci) w odniesieniu do każdego mającego zastosowanie wymogu dotyczącego informacji. Prowadzi to do konkretnych scenariuszy, które wyjaśniono poniżej.

5.2.3.1. Rejestracja pojedynczych nanopostaci w ramach wspólnego przedłożenia

Gdy nanopostać jest zarejestrowana jako pojedyncza nanopostać, oczekuje się, że będzie związana z działalnością produkcyjną lub importową konkretnego rejestrującego i jako taka zawiera własne szczegółowe informacje z załącznika VII–X (patrz sekcja 5.2.1). Informacje na podstawie załączników VII–X dotyczące tej nanopostaci można wykorzystać w celu spełnienia wymagań w zakresie informacji dotyczących innej nanopostaci lub zestawu nanopostaci, jeżeli jest to naukowo uzasadnione w dokumentacji.

W takim przypadku, gdy nanopostać jest zarejestrowana jako pojedyncza nanopostać, a informacje dotyczą tylko jednego ze współrejestrujących, rejestrujący muszą zdecydować, w jaki sposób przedłożyć informacje na podstawie załączników VII–X dla tej konkretnej nanopostaci. Rejestrujący muszą zdecydować, czy ta konkretna nanopostać będzie objęta wspólnie przedłożonymi informacjami w dokumentacji wiodącego rejestrującego, mimo że dotyczy to tylko jednego ze współrejestrujących; czy też dany współrejestrujący będzie odpowiedzialny za przedłożenie wszystkich informacji dotyczących tej nanopostaci oddzielnie, za pomocą mechanizmu opt-out. W przypadku zastosowania mechanizmu opt-out informacje, które należy przedłożyć osobno, obejmują wszystkie informacje według załączników VII–X, odpowiadające nanopostaci w zakresie wielkości obrotu rejestrującego, a także wynikającą z tego klasyfikację i oznakowanie, wnioski dotyczące zagrożeń i ocenę bezpieczeństwa.

5.2.3.2. Rejestracja zestawu nanopostaci w ramach wspólnego przedłożenia

Gdy nanopostać jest zarejestrowana jako zestaw, istnieją dwie możliwości: (i) zestaw nanopostaci jest uzgadniany na poziomie wspólnego przedłożenia; (ii) zestaw nanopostaci jest zdefiniowany wyłącznie przez konkretnych współrejestrujących. Porady dotyczące tych dwóch sytuacji znajdują się poniżej:

- (i) Podstawową zasadą rejestracji nanopostaci substancji przy użyciu zestawu nanopostaci jest to, że zagrożenia, narażenie i ryzyko związane ze wszystkimi nanopostaciami zawartymi w zestawie muszą być oceniane łącznie. W związku z tym, jeśli wspólne przedłożenie wykorzystuje podejście tworzenia zestawu nanopostaci, rejestrujący, który wykorzystuje ten zestaw do rejestracji swoich nanopostaci, musi odnieść się do wszystkich informacji przedłożonych wspólnie przez wiodącego rejestrującego dla zestawu, aby zachować zgodność z wymaganiami załączników VII–X. Rejestrujący, który opiera się na zestawie podlegającym pod wspólne przedłożenie nie może oddzielnie przedłożyć żadnych informacji wymaganych na podstawie załączników VII–X.
- (ii) Jeżeli konkretny rejestrujący lub ich grupa zdefiniowali samodzielnie zestaw nanopostaci, należy zdecydować, czy ten konkretny zestaw jest już lub będzie objęty wspólnie przedłożonymi informacjami w dokumentacji wiodącego rejestrującego, mimo że ma znaczenie tylko dla jednego lub kilku współrejestrujących; lub czy odpowiedni współrejestrujący będą odpowiedzialni za przedłożenie wszystkich informacji dotyczących tego zestawu oddzielnie, za pośrednictwem mechanizmu opt-out. W przypadku zastosowania mechanizmu opt-out informacje, które należy przedłożyć osobno, muszą zawierać wszystkie informacje według załączników VII–X,

odpowiadające zestawowi nanopostaci w zakresie wielkości obrotu rejestrującego, uzasadnienie utworzenia zestawu, wynikającą z tego klasyfikację oraz oznakowania, oceny zagrożenia, narażenia i ryzyka. Jeżeli zestaw nanopostaci dotyczy więcej niż jednego współrejestrującego, a odpowiednie informacje zostaną przedłożone oddzielnie przez odpowiednich współrejestrujących, ważne jest, aby przedłożone informacje były identyczne.

Instrukcje dotyczące zgłaszania informacji w różnych scenariuszach można znaleźć w podręczniku „Jak przygotować dokumentację rejestracyjną obejmującą nanopostacie” dostępnym pod adresem <http://echa.europa.eu/manuals>.

5.3. Poufność i elektroniczny dostęp publiczny do informacji rejestracyjnych

ECHA jest zobowiązana do publicznego udostępniania niektórych informacji z dokumentacji rejestracyjnych na swojej stronie internetowej, zgodnie z art. 119 rozporządzenia REACH. Dla części informacji, określonych w art. 119 ust. 2, rejestrujący mogą zażądać poufności, po wniesieniu opłaty i przedstawieniu uzasadnienia, dlaczego taka publikacja jest potencjalnie szkodliwa dla interesów handlowych rejestrującego lub jakiegokolwiek innej zainteresowanej strony.

Uważa się, że większość informacji o charakterystyce nanopostaci wymaganych na mocy załącznika VI do rozporządzenia REACH mieści się w zakresie informacji dostępnych w kartach charakterystyki. Takie informacje mogą być traktowane jako poufne, zgodnie z art. 119 ust. 2 lit. d) rozporządzenia REACH.

(Szczegółowe) podsumowanie badania przeprowadzonego na nanomateriale może zostać uznane za poufne, zgodnie z art. 119 ust. 2 lit. c) rozporządzenia REACH. Takie oświadczenie o zachowaniu poufności nie obejmuje wszystkich informacji zawartych w podsumowaniu przebiegu badania. Wyniki badania są zawsze publikowane zgodnie z art. 119 ust. 1 lit. d) i art. 119 ust. 1 lit. e) rozporządzenia REACH, nawet jeśli (szczegółowe) podsumowanie przebiegu badania jest traktowane jako poufne.

Więcej informacji na temat wniosków o zachowanie poufności i publikacji można znaleźć w podręczniku „Rozpowszechnianie i wnioski o zachowanie poufności na podstawie rozporządzenia REACH”, dostępnym pod adresem <http://echa.europa.eu/manuals>.

5.4. Aktualizacja rejestracji obejmującej nanopostacie

W przypadkach, w których rejestracja substancji musi zostać zaktualizowana w celu uwzględnienia dodatkowych nanopostaci, należy podjąć decyzję, czy dodatkowe nanopostacie są objęte obecną dokumentacją rejestracyjną, czy (i) są rozważane i rejestrowane jako oddzielne nanopostacie; (ii) są rejestrowane jako nowy zestaw; albo (iii) czy można je włączyć do już istniejącego zestawu przez jego modyfikację.

Jeżeli nanopostacie zostaną dodane do dokumentacji wspólnego przedłożenia jako oddzielne nanopostacie lub jako nowy zestaw, nie będą miały wpływu na już zarejestrowany zestaw. Zgłaszając nowe nanopostacie lub ich zestawy, należy zauważyć, że nanopostać może należeć tylko do jednego zestawu podobnych nanopostaci. Podobnie jak w przypadku istniejącego zestawu muszą zostać zarejestrowane poprzez włączenie do dokumentacji odpowiedniej charakterystyki zestawu, uzasadnienia dla zestawu oraz odpowiadających zestawowi informacji na podstawie załączników VII–X.

Jeżeli nanopostacie zostaną dodane do rejestracji w istniejącym zestawie, rejestrujący musi upewnić się, że mieszczą się one w jasno określonych granicach cech charakterystycznych tego zestawu. Jeśli tak nie jest, rejestrujący musi przeanalizować, czy granice zestawu można rozszerzyć bez wpływu na wspólną ocenę zagrożenia, narażenia i ryzyka wszystkich nanopostaci objętych zestawem. Analiza ta musi znaleźć odzwierciedlenie w dostarczonym uzasadnieniu dla zestawu.

Jeżeli istniejący wspólny zestaw nanopostaci zostanie zmodyfikowany w celu zmiany granic cech charakterystycznych, należy zaktualizować odpowiednią dokumentację współrejestrujących, aby to odzwierciedlić. Podobnie w przypadku informacji istotnych dla wprowadzonych zmian (np. nowych danych wpływających na wymagania informacyjne w załącznikach VII–X, informacji o zastosowaniach, narażeniu, objętościach itp.), dokumentacja musi zostać zaktualizowana, aby odzwierciedlić tę zmianę w odpowiednich dokumentach.

5.5. Przegląd głównych etapów rejestracji substancji obejmujących nanopostacie

Poniżej podsumowano główne etapy rejestracji substancji obejmującej nanopostacie. Proces w kroku 2 jest iteracyjny, a decyzje dotyczące rejestracji nanopostaci jako pojedynczych nanopostaci lub ich zestawów oraz wspólnego dostarczania informacji z załączników VII–X są ze sobą ściśle powiązane.

Etap 1

Każdy rejestrujący identyfikuje każdą unikalną nanopostać, którą produkuje lub importuje, oraz dostępne dane dotyczące swoistych właściwości tych form.

Etap 2

Po zidentyfikowaniu nanopostaci przez każdego rejestrującego wszyscy muszą omówić i uzgodnić strategię rejestracji oraz podjąć decyzję w sprawie podejścia:

- (i) rejestracja pojedynczych nanopostaci, rejestracja zestawów podobnych nanopostaci czy kombinacja tych dwóch podejść.
- (ii) Która nanopostać lub zestaw nanopostaci zostaną objęte wspólnym przedłożeniem, tj. wspólnie przedłożonymi danymi na podstawie załączników VII–X, oraz która nanopostać lub który zestaw zostaną przedłożone oddzielnie przez zainteresowanego rejestrującego.

Rejestrujący powinni rozważyć kwestie związane z udostępnianiem poufnych informacji biznesowych przy rozważaniu strategii rejestracji. Tworzenie zestawów nanopostaci i wspólne przedkładanie danych na podstawie załączników VII–X będzie wymagało udostępniania informacji na temat charakterystyki zarejestrowanych nanopostaci, a także materiałów badawczych użytych do spełnienia wszelkich wymogów informacyjnych. Rejestrujący powinni rozważyć odpowiednie mechanizmy (np. wykorzystanie powiernika), aby uniknąć ujawnienia poufnych informacji biznesowych.

Etap 3

Rejestrujący uzgadniają dane, które mają być wspólnie przedłożone, oraz podejście do generowania danych w przypadku braków. Wspólnie przedłożone dane mogą być reprezentatywne dla pojedynczych nanopostaci lub ich zestawów.

Etap 4

Wiodący rejestrujący składa dokumentację wspólnego przedłożenia obejmującą nanopostacie lub zestawy ich uzgodnione do wspólnego przedłożenia. W przypadku każdej nanopostaci lub zestawu, które mają być objęte wspólnym przedłożeniem, wiodący rejestrujący podaje

oddzielny skład graniczny, który charakteryzuje nanopostać lub zestaw, jak również informacje według załącznika VI dla wiodącego rejestrującego. W przypadku składów granicznych odnoszących się do zestawów nanopostaci należy podać uzasadnienie. Skład graniczny musi wyraźnie łączyć się z odpowiednimi informacjami w dokumentacji na podstawie załączników VII–X.

Etap 5

Współrejestrujący składają swoje dokumentacje rejestracyjne. Jeżeli opierają się na wspólnie przedłożonych informacjach dla wszystkich nanopostaci, muszą zawrzeć w swojej dokumentacji rejestracyjnej jedynie charakterystykę swoich nanopostaci, zgodnie z załącznikiem VI, jako pojedyncze nanopostacie lub ich zestawy. Muszą ponadto każdą nanopostać lub każdy ich zestaw odnieść do odpowiedniego składu granicznego w głównej dokumentacji rejestracyjnej, aby ustanowić powiązanie z danymi na podstawie załączników VII–X, a w przypadku zestawu — do uzasadnienia wspólnego zestawu nanoform.

Jeżeli współrejestrujący zdecyduje się przedłożyć oddzielnie informacje o którejkolwiek z nanopostaci swojej substancji, musi to zgłosić za pomocą mechanizmu opt-out, jak przewidziano w art. 11 ust. 3 rozporządzenia REACH. W takim przypadku współrejestrujący musi podać w swojej dokumentacji składy graniczne charakteryzujące nanopostać lub zestaw, dla których przedkłada oddzielne informacje na podstawie załączników VII–X.

Dokumenty referencyjne

- [1] ECHA, „Poradnik na temat rejestracji” [online]. Materiały dostępne na stronie: <http://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-reach>.
- [2] ECHA, „Poradnik na temat identyfikacji i nazewnictwa substancji w systemie REACH i CLP” [online]. Materiały dostępne na stronie: <http://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-reach>.
- [3] ECHA, „Załącznik R.6-1: Zalecenia dotyczące nanomateriałów do aktualizacji Poradnika na temat QSAR i grupowania chemikaliów” [online]. Materiały dostępne na stronie: <https://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment>.
- [4] ECHA, „Załącznik R7-1: Zalecenia dotyczące nanomateriałów do aktualizacji rozdziału R7a: Wytyczne dla poszczególnych punktów końcowych” [online]. Materiały dostępne na stronie: <http://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment>.
- [5] ECHA, „Załącznik R7-1: Zalecenia dotyczące nanomateriałów do aktualizacji rozdziału R7b: Wytyczne dla poszczególnych punktów końcowych” [online]. Materiały dostępne na stronie: <http://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment>.
- [6] ECHA, „Załącznik R7-2: Zalecenia dotyczące nanomateriałów do aktualizacji rozdziału R7c: Wytyczne dla poszczególnych punktów końcowych” [online]. Materiały dostępne na stronie: <http://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment>.
- [7] ECHA, „ECHA Q&A nanoforms” [online]. Materiały dostępne na stronie: <https://echa.europa.eu/support/qas-support/browse/-/qa/70Qx/view/scope/REACH/Nanoforms+of+substances>.
- [8] KOMISJA EUROPEJSKA, „Zalecenie Komisji z dnia 18 października 2011 r. dotyczące definicji nanomateriału” [online]. Materiały dostępne na stronie: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32011H0696>.
- [9] H. Rauscher, G. Roebben, A. Mech, N. Gibson, V. Kestens, T.P.J. Linsinger and J.R. Sintes, „An overview of concepts and terms used in the European Commission's definition of nanomaterial”. Urząd Publikacji Unii Europejskiej, Luksemburg, EUR 29647 EN, doi: 10.2760/459136, JRC113469, JRC, 2019.
- [10] A. e. a. Mech, A. Mech et al., „The NanoDefine Methods Manual”. EUR 29876 EN, Urząd Publikacji Unii Europejskiej, Luksemburg, ISBN 978-92-76-11950-0, doi: 10.2760/79490, JRC117501, 2020.
- [11] C. Gaillard, A. Mech, W. Wohlleben, F. Babick, V. Hodoroaba, A. Ghanem, S. Weigel, H. Rauscher, „A technique-driven materials categorisation scheme to support regulatory identification of nanomaterials”, *Nanoscale Adv.*, tom 1, nr 2, str. 781–791, 2019.
- [12] NanoDefine, „NanoDefiner e-tool” [online]. Materiały dostępne na stronie: <http://www.nanodefine.eu/index.php/nanodefiner-e-tool>.

- [13] Wspólny Komitet ds. Przewodników w Metrologii, JCGM 100:2008, GUM 1995, wersja poprawiona „Ewaluacja danych pomiarowych – Przewodnik wyrażania niepewności pomiaru”, 2008. [online]. Materiały dostępne na stronie: https://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf. [dostęp: czerwiec 2019].
- [14] ISO, ISO/TR 16196:2016: „Nanotechnologies — Compilation and description of sample preparation and dosing methods for engineered and manufactured nanomaterials”.
- [15] OECD, OECD/ENV/JM/MONO(2012)40. „Guidance on sample preparation and dosimetry for the safety testing of manufactured nanomaterials”, 2012.
- [16] ISO, ISO 14488:2007: „Particulate materials — sampling and sample splitting for the determination of particulate properties”, 2007.
- [17] T. Uusimäki, P. Hallegot, „Protocols for preparation of products for microscopy methods” [online]. Materiały dostępne na stronie: http://www.nanodefine.eu/publications/reports/NanoDefine_TechnicalReport_D2.4.pdf.
- [18] NIOSH, NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM) MEASUREMENT OF FIBERS [online]. Materiały dostępne na stronie: <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/chapter-1.pdf>.
- [19] ISO, ISO/TS 80004-2: „Nanotechnologies — Vocabulary — Part 2: Nano-objects: nanoparticle, nanofibre and nanoplate” [online].
- [20] ISO, ISO/TS 80004-1: „Nanotechnologies — Vocabulary — Part 1: Core terms” [online].
- [21] C. Tran, S. Hankin, B. Ross, R. Aitken, A. Jones, „An outline scoping study to determine whether high aspect ratio nanoparticles (HARN) should raise the same concerns as do asbestos fibres”. IOM, 2008. [online]. Materiały dostępne na stronie: [http://nanotech.law.asu.edu/Documents/2009/07/Michael%20Vincent%20IOM%20\(2008\),%20An%20outline%20scoping%20study_182_2184.pdf](http://nanotech.law.asu.edu/Documents/2009/07/Michael%20Vincent%20IOM%20(2008),%20An%20outline%20scoping%20study_182_2184.pdf).
- [22] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, „Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases”, *Journal of Catalysis*, tom 203, nr 1, str. 82–86, 2001.
- [23] C. Giannini, M. Ladisa, D. Altamura, D. Siliqi, T. Sibillano, L.D. Caro, „X-ray Diffraction: A Powerful Technique for the Multiple-Length-Scale Structural Analysis of Nanomaterials”, *Crystals*, tom 6, nr 8, 2016.
- [24] L.M. Moreau, D.-H. Ha, H. Zhang, R. Hovden, D.A. Muller, a. R.D. Robinson, „Defining Crystalline/Amorphous Phases of Nanoparticles through X-ray Absorption Spectroscopy and X-ray Diffraction: The Case of Nickel Phosphide”, *Chemistry of Materials*, tom 25, nr 12, str. 2394–2403, 2013.
- [25] D.L. Bish, S. Howard, „Quantitative phase analysis using the Rietveld method”, *Journal of Applied Crystallography*, tom 21, str. 86–91, 1988.
- [26] Serwis internetowy DaNa2.0 (Data and knowledge on Nanomaterials) [online]. Materiały dostępne na stronie: <https://nanopartikel.info/en/nanoinfo/cross-cutting/993-coatings-cross-cutting-section>. [dostęp: czerwiec 2019].
- [27] Projekt NANOREG [online]. Materiały dostępne na stronie: <https://www.rivm.nl/en/about-rivm/mission-and-strategy/international-affairs/international-projects/nanoreg>.
- [28] ISO, ISO/TR 14187:2011: „Surface chemical analysis — Characterization of nanostructured materials”, 2011. [online].

- [29] L. Rösch, P. John, R. Reitmeier, „Silicon Compounds, Organic”. „Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”, 2000.
- [30] W. Wohlleben, J.B.A. Mielke et al., „Reliable nanomaterial classification of powders using the volume-specific surface area method”, *J Nanopart Res*, tom 19, nr 61, 2017.
- [31] ISO, ISO 9277:2010: Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption. BET method” [online].
- [32] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S. Sing, „Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)”, *Pure Appl. Chem.*, tom 87, nr 9–10, str. 1051–1069, 2015.
- [33] ECHA, „Poradnik na temat wymagań w zakresie informacji i oceny bezpieczeństwa chemicznego, rozdział R.7a: Wytyczne dla poszczególnych punktów końcowych” [online]. Materiały dostępne na stronie: <http://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment>.
- [34] K. Kettler, K. Veltman, D. van de Meent, A. van Wezel, A. Hendriks, „Cellular uptake of nanoparticles as determined by particle properties, experimental conditions, and cell type”, *Environmental Toxicology and Chemistry*, tom 33, nr 3, str. 481–492, 2014.
- [35] G. Oberdörster, A. Maynard, K. Donaldson, V. Castranova, J. Fitzpatrick, K. Ausman, J. Carter, B. Karn, W. Kreyling, D. Lai, S. Olin, N. Monteiro-Riviere, D. Warheit, H. Yang, „Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy”, *Particle and Fibre Toxicology*, tom 2, nr 8, 2005.
- [36] J. Arts, M. Hadi, M. Irfan, A. Keene, R. Kreiling, D. Lyon, M. Maier, K. Michel, T. Petry, U. Sauer, D. Warheit, K. Wiench, W. Wohlleben, R. Landsiedel, „A decision-making framework for the grouping and testing of nanomaterials (DF4nanoGrouping)”, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, tom 71, nr 2, Supplement, str. S1-S27, 2015.
- [37] ECETOC, Synthetic Amorphous Silica. ECETOC JACC REPORT No. 51 [online]. Materiały dostępne na stronie: <http://www.ecetoc.org/publication/jacc-report-51-synthetic-amorphous-silica>.
- [38] US-EPA, Fact Sheet: Nanoscale Materials [online]. Materiały dostępne na stronie: <https://www.epa.gov/reviewing-new-chemicals-under-toxic-substances-control-act-tsca/fact-sheet-nanoscale-materials>.
- [39] „ECHA, Assessing human health and environmental hazards of nanomaterials — Best practice for REACH Registrants — Second GAARN meeting”, 2013. [online]. Materiały dostępne na stronie: http://echa.europa.eu/documents/10162/5399565/best_practices_human_health_environment_nano_en.pdf.
- [1] ECHA, „Guidance on registration,” [Online]. Available: <http://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-reach>.
- [2] ECHA, „Guidance for identification and naming of substances under REACH and CLP,” [Online]. Available: <http://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-reach>.
- [3] ECHA, „Appendix R.6-1: Recommendations for nanomaterials applicable to the Guidance on QSARs and Grouping,” [Online]. Available: <https://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment>.
- [4] ECHA, „Appendix R7-1 Recommendations for nanomaterials applicable to Chapter R7a

-] Endpoint specific guidance," [Online]. Available: <http://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment>.
- [5 ECHA, „Appendix R7-1 Recommendations for nanomaterials applicable to Chapter R7b
] Endpoint specific guidance," [Online]. Available: <http://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment>.
- [6 ECHA, „Appendix R7-2 Recommendations for nanomaterials applicable to Chapter R7c
] Endpoint specific guidance," [Online]. Available: <http://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment>.
- [7 ECHA, „ECHA Q&A nanoforms," [Online]. Available: <https://echa.europa.eu/support/qas-support/browse/-/qa/70Qx/view/scope/REACH/Nanoforms+of+substances>.
- [8 EUROPEAN COMMISSION, „Commission Recommendation of 18 October 2011 on the
] definition of nanomaterial," [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32011H0696>.
- [9 H. Rauscher, G. Roebben, A. Mech, N. Gibson, V. Kestens, T. P. J. Linsinger i J. R. Sintes,
] „An overview of concepts and terms used in the European Commission's definition of nanomaterial. Publications Office of the European Union, Luxembourg, EUR 29647 EN, doi: 10.2760/459136, JRC113469," JRC, 2019.
- [1 A. e. a. Mech, „A. Mech et al., The NanoDefine Methods Manual. EUR 29876 EN,
0] Publications Office of the European Union, Luxembourg, ISBN 978-92-76-11950-0, doi: 10.2760/79490, JRC117501," 2020.
- [1 C. Gaillard, A. Mech, W. Wohlleben, F. Babick, V. Hodoroaba, A. Ghanem, S. Weigel i H.
1] Rauscher, „A technique-driven materials categorisation scheme to support regulatory identification of nanomaterials," *Nanoscale Adv.*, tom 1, nr 2, pp. 781-791, 2019.
- [1 NanoDefine, „NanoDefiner e-tool," [Online]. Available:
2] <http://www.nanodefine.eu/index.php/nanodefiner-e-tool>.
- [1 Joint Committee for Guides in Metrology, „JCGM 100:2008, GUM 1995 with minor
3] corrections. Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement," 2008. [Online]. Available: https://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf. [Data uzyskania dostępu: June 2019].
- [1 ISO, „ISO/TR 16196:2016: Nanotechnologies – Compilation and description of sample
4] preparation and dosing methods for engineered and manufactured nanomaterials.".
- [1 OECD, „OECD/ENV/JM/MONO(2012)40. Guidance on sample preparation and dosimetry for
5] the safety testing of manufactured nanomaterials.," 2012.
- [1 ISO, „ISO 14488:2007. Particulate materials – sampling and sample splitting for the
6] determination of particulate properties.," 2007.
- [1 T. Uusimäki i P. Hallegot, „Protocols for preparation of products for microscopy methods,"
7] [Online]. Available: http://www.nanodefine.eu/publications/reports/NanoDefine_TechnicalReport_D2.4.pdf.
- [1 NIOSH, „NIOSH Manual of Analytical Methods. MEASUREMENT OF FIBERS," [Online].
8] Available: <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/chapter-l.pdf>.
- [1 ISO, „ISO/TS 80004-2 'Nanotechnologies —Vocabulary — Part 2: Nano-objects:
9] nanoparticle, nanofibre and nanoplate'," [Online].
- [2 ISO, „ISO/TS 80004-1: Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 1: Core terms," [Online].
0]
- [2 C. Tran, S. Hankin, B. Ross, R. Aitken i A. Jones, „An outline scoping study to determine
1] whether high aspect ratio nanoparticles (HARN) should raise the same concerns as do asbestos fibres. IOM," 2008. [Online]. Available: [http://nanotech.law.asu.edu/Documents/2009/07/Michael%20Vincent%20IOM%20\(2008\),%20An%20outline%20scoping%20study_182_2184.pdf](http://nanotech.law.asu.edu/Documents/2009/07/Michael%20Vincent%20IOM%20(2008),%20An%20outline%20scoping%20study_182_2184.pdf).
- [2 T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda i M. Matsumura, „Morphology of a TiO₂ Photocatalyst

- 2] (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases," *Journal of Catalysis*, tom 203, nr 1, pp. 82-86, 2001.
- [2 C. Giannini, M. Ladisa, D. Altamura, D. Siliqi, T. Sibillano i L. D. Caro, „X-ray Diffraction: A
3] Powerful Technique for the Multiple-Length-Scale Structural Analysis of Nanomaterials," *Crystals*, tom 6, nr 8, 2016.
- [2 L. M. Moreau, D.-H. Ha, H. Zhang, R. Hovden, D. A. Muller i a. R. D. Robinson, „Defining
4] Crystalline/Amorphous Phases of Nanoparticles through X-ray Absorption Spectroscopy and X-ray Diffraction: The Case of Nickel Phosphide," *Chemistry of Materials*, tom 25, nr 12, pp. 2394-2403, 2013.
- [2 D. L. Bish i S. Howard, „Quantitative phase analysis using the Rietveld method," *Journal of*
5] *Applied Crystallography*, tom 21, pp. 86-91, 1988.
- [2 „DaNa2.0 (Data and knowledge on Nanomaterials) Website.," [Online]. Available:
6] <https://nanopartikel.info/en/nanoinfo/cross-cutting/993-coatings-cross-cutting-section>. [Data uzyskania dostępu: June 2019].
- [2 NANOREG Project, [Online]. Available: [https://www.rivm.nl/en/about-rivm/mission-and-7\] strategy/international-affairs/international-projects/nanoreg](https://www.rivm.nl/en/about-rivm/mission-and-7] strategy/international-affairs/international-projects/nanoreg).
- [2 ISO, „ISO/TR 14187:2011. Surface chemical analysis -- Characterization of nanostructured
8] materials," 2011. [Online].
- [2 L. Rösch, P. John i R. Reitmeier, Silicon Compounds, Organic. Ullmann's Encyclopedia of
9] Industrial Chemistry., 2000.
- [3 W. Wohlleben, J. B. A. Mielke i e. al., „Reliable nanomaterial classification of powders using
0] the volume-specific surface area method," *J Nanopart Res*, tom 19, nr 61, 2017.
- [3 ISO, „ ISO 9277:2010. Determination of the specific surface area of solids by gas
1] adsorption. BET method.," [Online].
- [3 M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol i
2] K. S. Sing, „Physiosorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, tom 87, nr 9-10, pp. 1051-1069, 2015.
- [3 ECHA, „Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter
3] R.7a: Endpoint specific guidance," [Online]. Available: <http://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment>.
- [3 K. Kettler, K. Veltman, D. van de Meent, A. van Wezel i A. Hendriks, „Cellular uptake of
4] nanoparticles as determined by particle properties, experimental conditions, and cell type," *Environmental Toxicology and Chemistry*, tom 33, nr 3, pp. 481-492, 2014.
- [3 G. Oberdörster, A. Maynard, K. Donaldson, V. Castranova, J. Fitzpatrick, K. Ausman, J.
5] Carter, B. Karn, W. Kreyling, D. Lai, S. Olin, N. Monteiro-Riviere, D. Warheit i H. Yang, „Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy," *Particle and Fibre Toxicology*, tom 2, nr 8, 2005.
- [3 J. Arts, M. Hadi, M. Irfan, A. Keene, R. Kreiling, D. Lyon, M. Maier, K. Michel, T. Petry, U.
6] Sauer, D. Warheit, K. Wiench, W. Wohlleben i R. Landsiedel, „A decision-making framework for the grouping and testing of nanomaterials (DF4nanoGrouping)," *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, tom 71, nr 2, Supplement, pp. S1-S27, 2015.
- [3 ECETOC, „Synthetic Amorphous Silica. ECETOC JACC REPORT No. 51," [Online]. Available:
7] <http://www.ecetoc.org/publication/jacc-report-51-synthetic-amorphous-silica>.
- [3 US-EPA, „Fact Sheet: Nanoscale Materials," [Online]. Available:
8] <https://www.epa.gov/reviewing-new-chemicals-under-toxic-substances-control-act-tsca/fact-sheet-nanoscale-materials>.
- [3 ECHA, „Assessing human health and environmental hazards of nanomaterials-Best practice
9] for REACH Registrants-Second GAARN meeting," 2013. [Online]. Available: http://echa.europa.eu/documents/10162/5399565/best_practices_human_health_envirom

ment_nano_en.pdf.

EUROPEJSKA AGENCJA CHEMIKALIÓW

TELAKKAKATU 6, P.O. BOX 400,

FI-00121 HELSINKI, FINLANDIA

ECHA.EUROPA.EU