

USMERNENIE

Dodatok pre nanoštruktúry uplatniteľný na Usmernenie k registrácii a identifikácii látky

Verzia 2.0
január 2022



Cieľom tohto dokumentu je pomôcť používateľom pri plnení ich povinností podľa nariadenia REACH. Používateľom však pripomíname, že znenie nariadenia REACH je jediným autentickým právnym referenčným materiálom a že informácie v tomto dokumente nepredstavujú právne poradenstvo. Za spôsob využitia týchto informácií zodpovedá výhradne používateľ. Európska chemická agentúra nenesie žiadnu zodpovednosť za spôsob použitia informácií uvedených v tomto dokumente.

Dodatok pre nanoštruktúry uplatniteľný na Usmernenie k registrácii a identifikácii látky

Referenčné číslo: ECHA-21-G-06-SK

Kat. číslo: ED-08-21-370-SK-N

ISBN: 978-92-9468-024-2

DOI: 10.2823/528804

Dátum vydania: január 2022

Jazyk: SK

© Európska chemická agentúra 2022
Obálka © Európska chemická agentúra

Ak máte otázky alebo poznámky týkajúce sa tohto dokumentu, pošlite ich cez formulár žiadosti o informácie (s uvedením referenčného čísla a dátumu vydania). Formulár žiadosti o informácie sa nachádza na stránke agentúry ECHA s kontaktmi:

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

Európska chemická agentúra

Poštová adresa: P.O. Box 400, FI-00121 Helsinki, Fínsko

Adresa pre návštevy: Telakkakatu 6, 00150, Helsinki, Fínsko

Verzia	Zmeny	Dátum
Verzia 1.0	Prvé vydanie	December 2019
Verzia 2.0	Revízia dokumentu týkajúca sa obsahu a štruktúry. Medzi hlavné zmeny patrí: dodatočné usmernenie k spoločnému predkladaniu údajov, ako aj objasnenia týkajúce sa potreby jedného súboru údajov na nanoštruktúru/súbor nanoštruktúr, pričom sa zohľadnia zmeny v Usmernení k registrácii. Oddiely 3 a 4 boli mimo rozsahu tejto aktualizácie a zostávajú ako vo verzii 1.	Január 2022

PREDSLOV

Tento dodatok pre nanomateriály bol vypracovaný s cieľom poskytnúť usmernenie registrujúcim, ktorí pripravujú registračnú dokumentáciu týkajúcu sa tzv. nanoštruktúr. Poskytnuté odporúčania zahŕňajú otázky špecifické pre nanoštruktúry, ktoré súvisia s registráciou a charakterizáciou nanoštruktúr.

Tento dodatok nevyklučuje možnosť uplatnenia všeobecných zásad stanovených v *Usmernení k registrácii* [1] a v *Usmernení k identifikácii látok* [2]. Východiskové usmerňujúce dokumenty sa aplikujú vtedy, ak v tomto dodatku nie sú uvedené žiadne konkrétne informácie o nanoštruktúrach.

Cieľom tohto dokumentu je poskytnúť usmernenie a odporúčania, ako interpretovať pojem „nanoštruktúra“ na registračné účely, a ako vytvoriť „súbory nanoštruktúr“ na účely registrácie. Uvádza tiež, čo sa očakáva z hľadiska charakterizácie nanoštruktúr a súborov nanoštruktúr v registračnej dokumentácii. Okrem toho poskytuje dôležité informácie súvisiace so spoločným predkladaním údajov o nanoštruktúrach, ako aj o aspektoch dôvernosti.

Cieľom tohto usmernenia nie je odporúčať potenciálnym registrujúcim, ako si majú splniť požiadavky na informácie pre látky, ktoré registrujú. Tomu je venovaný iný materiál s usmerneniami (pozri [3], [4], [5], [6]).

Obsah

1. Úvod	7
2. Všeobecné informácie.....	7
2.1. Registračné povinnosti	7
2.1.1. Účastníci s registračnými povinnosťami	8
2.1.2. Prehľad rozsahu registrácie.....	8
2.1.3. Výnimky z registračnej povinnosti	10
3. Nanoštruktúry	10
3.1. Pojem nanoštruktúra	10
3.1.1. Granulometrické zloženie a podiel základných častíc	11
3.1.2. Tvar, pomer strán a iné morfológické charakteristiky	12
3.1.3. Funkcionalizácia alebo úprava povrchov a identifikácia každého činidla vrátane názvu IUPAC a CAS alebo EC čísla.....	17
3.1.4. Povrchová plocha (merná povrchová plocha na jednotku objemu, merná povrchová plocha na jednotku hmotnosti alebo obidve).....	20
4. Súbor nanoštruktúr	22
4.1. Granulometrické zloženie a podiel základných častíc	23
4.1.1. Zásady týkajúce sa hraníc súborov nanoštruktúr	23
4.1.2. Oznamovanie v dokumentácii.....	24
4.2. Tvar, pomer strán a iné morfológické charakteristiky	24
4.2.1. Tvar vrátane pomeru strán a informácie o stavebnej štruktúre	24
4.2.2. Kryštalickosť.....	27
4.3. Funkcionalizácia alebo úprava povrchov	28
4.3.1. Zásady týkajúce sa hraníc súborov nanoštruktúr	28
4.3.2. Oznamovanie v dokumentácii.....	29
4.4. Povrchová plocha (merná povrchová plocha na jednotku objemu, merná povrchová plocha na jednotku hmotnosti alebo obidve) pre súbory nanoštruktúr	30
4.4.1. Zásady týkajúce sa hraníc súborov nanoštruktúr	30
4.4.2. Oznamovanie v dokumentácii.....	30
5. Postup registrácie	31
5.1. Požiadavky na informácie	31
5.1.1. Splnenie požiadaviek na informácie pre jednotlivé nanoštruktúry.....	32
5.1.2. Splnenie požiadaviek na informácie pre súbory nanoštruktúr	32
5.2. Spoločné predkladanie údajov.....	34
5.2.1. Registrácia jednotlivých nanoštruktúr v rámci spoločného predkladania.....	34
5.2.2. Registrácia súborov nanoštruktúr v rámci spoločného predkladania	34
5.2.3. Podmienky na odstúpenie od spoločne predkladaných údajov	36
5.3. Dôverný charakter a elektronický prístup verejnosti k registračným informáciám	38
5.4. Aktualizácia registrácie zahŕňajúcej nanoštruktúry	38
5.5. Prehľad hlavných krokov registrácie látok zahŕňajúcich nanoštruktúry	39

Odkazy	41
---------------------	-----------

Zoznam obrázkov

Obrázok 1: Schematické znázornenie kategórií tvarov a príklady niektorých tvarov kategórií a) guľôčkové, b) predĺžené, c) doštičky a d) multimodálne tvary.	14
Obrázok 2: Schéma orgánosilánového činidla na povrchovú úpravu XR-Si-(OR') ₃ a chemickej štruktúry, ktorú činidlo vytvorí na povrchu častice po povrchovej úprave.....	19
Obrázok 3: Idealizované schematické znázornenie nanoštruktúry, ktorej povrch sa zmenil postupnými povrchovými úpravami.	19
Obrázok 4: Schematický prehľad krokov na identifikáciu nanoštruktúr, vymedzenie počiatočných súborov na úrovni každej právnickej osoby a na úrovni spoločného predkladania (hraničné zloženia) a nakoniec predloženie súboru (súborov) údajov (údaje v prílohách VII – XI k nariadeniu REACH).....	35

1. Úvod

Toto usmernenie bolo vypracované s cieľom poskytnúť odporúčania registrujúcim o látkach, ktoré zahŕňajú nanoštruktúry.

V oddiele 2 usmernenia sú objasnené všeobecné požiadavky týkajúce sa registrácie nanoštruktúr.

V oddiele 3 je vysvetlený pojem nanoštruktúra, spôsob rozlišovania medzi rôznymi nanoštruktúrami a požiadavky na charakterizáciu pri registrácii jednotlivých nanoštruktúr.

Oddiel 4 sa zameriava na to, ako vytvoríť a odôvodniť súbory podobných nanoštruktúr a poskytuje podrobné informácie o charakterizácii a požiadavkách na oznamovanie pri registrácii súborov nanoštruktúr namiesto jednotlivých nanoštruktúr.

V oddiele 5 je opísaný proces registrácie a sú vysvetlené pojmy nanoštruktúry a súbory nanoštruktúr z hľadiska spoločného predkladania. Vysvetľuje tiež dôležité zásady súvisiace so spoločným predkladaním informácií podľa príloh VII – X k nariadeniu REACH v porovnaní so samostatným predkladaním.

2. Všeobecné informácie

V Usmernení k registrácii [1] sa uvádzajú kroky, ktoré potenciálni registrujúci majú dodržiavať pri príprave na registráciu látky. Patria sem:

- určenie registračných povinností vrátane stanovenia identity látky a zváženia prípadných spoločných predkladaní s inými registrujúcimi,
- zhromaždenie/vytvorenie príslušných údajov podľa príloh VII – XI,
- predloženie týchto informácií v technickej dokumentácii agentúre ECHA.

Okrem toho sa v Usmernení pre identifikáciu a pomenovanie látok podľa nariadení REACH a CLP [2] poskytuje usmernenie k oznamovaniu identity látky, a to:

- ako pomenovať látku,
- rovnakosť látok,
- ako uplatniť zásady identifikácie látok pri kolektívnom definovaní identity a rozsahu látky, ktorá je predmetom registrácie.

V tomto dodatku sa nebudú opakovať uvedené informácie, pokiaľ sa to uplatňuje na registrácie, ktoré sa vzťahujú na nanoštruktúry. Poskytuje niekoľko konkrétnych odporúčaní uplatniteľných len na registráciu nanoštruktúr. Tento dodatok sa zameriava na koncepty požiadaviek prílohy VI k nariadeniu REACH špecifické pre nanoštruktúry, t. j. požiadavky uplatniteľné na každého registrujúceho nanoštruktúry/nanoštruktúr látky. Usmernenie špecifické pre nanoštruktúry týkajúce sa plnenia požiadaviek na informácie podľa príloh VII až IX k nariadeniu REACH je poskytnuté spolu s prílohami špecifickými pre nanoštruktúry k príslušnému Usmerneniu k požiadavkám na informácie a hodnoteniu chemickej bezpečnosti. Tento dodatok však zahŕňa konkrétne aspekty nanoštruktúr týkajúce sa spoločného predkladania údajov. Cieľom tohto usmernenia je zabezpečiť jednoznačné prepojenie príslušných údajov spĺňajúcich požiadavky na informácie v spoločnom predkladaní s registrovanou nanoštruktúrou.

2.1. Registračné povinnosti

V nariadení Komisie (EÚ) 2018/1881 z 3. decembra 2018, ktorým sa mení nariadenie REACH s cieľom zohľadniť nanoštruktúry látok sa výslovne uvádza, že registračná dokumentácia musí

obsahovať charakteristiky vyrábaných alebo dovážaných nanoštruktúr látky a informácie o špecifických nebezpečenstvách a rizikách nanoštruktúr. Ďalšie podrobnosti o tejto koncepcii sú uvedené v oddiele 3.1 tohto dokumentu.

Keď nastane registračná povinnosť pre látku, okrem látok bez nanoštruktúry (ak sa uplatňuje) je nutné uviesť v registračnej dokumentácii látky každú z jej vyrobených alebo dovážaných nanoštruktúr. V opačnom prípade registrujúci, ktorý vyrába alebo dováža takúto nanoštruktúru, porušuje zákonné povinnosti nariadenia REACH.

2.1.1. Účastníci s registračnými povinnosťami

Účastníci s registračnými povinnosťami podľa nariadenia REACH sú opísaní v Usmernení k registrácii [1]. Zásady stanovené v tomto usmernení sa vzťahujú aj na registráciu látok s nanoštruktúrami. Týmito účastníkmi sú výrobcovia a dovozcovia látok ako takých alebo látok v zmesiach so sídlom v EÚ; výrobcovia a dovozcovia výrobkov so sídlom v EÚ v prípade, že látka sa má uvoľňovať za bežných alebo primerane predvídateľných podmienok používania; a výhradní zástupcovia so sídlom v EÚ a určení výrobcom, formulátorom alebo výrobcom výrobkov so sídlom mimo EÚ.

Vzhľadom na to, že nanoštruktúry možno vyrábať alebo upravovať z nanoštruktúr alebo bez nanoštruktúr tej istej látky, sú potrebné určité objasnenia týkajúce sa účastníkov s registračnými povinnosťami. Registračné povinnosti sa vzťahujú iba na vyššie uvedených účastníkov len v súvislosti s látkou, a to bez ohľadu na to, či ide o látku v nanoštruktúre alebo bez nanoštruktúry. Ak účastník dodávateľského reťazca nakupuje látku a premieňa ju z látky bez nanoštruktúry na nanoštruktúru, alebo ju upravuje z jednej nanoštruktúry na inú nanoštruktúru, tento účastník sa považuje za následného užívateľa.

V nariadení Komisie (EÚ) 2018/1881 z 3. decembra 2018 sa výslovne uvádza, že následní užívatelia nemajú povinnosť registrovať nové nanoštruktúry látky. Následný užívateľ však musí skontrolovať, či je zahrnuté jeho použitie nanoštruktúry, napr. prostredníctvom karty bezpečnostných údajov, s ktorou sa dodávajú, keď sa karta bezpečnostných údajov vyžaduje. Ak nanoštruktúra nie je zahrnutá, následný užívateľ má možnosť oznámiť nové nanoštruktúry (a ich použitia) proti smeru dodávateľského reťazca, aby ju zahrnul dodávateľ. Ak dodávateľ odmietne zahrnúť nanoštruktúru alebo následný užívateľ nechce zverejniť nanoštruktúry a ich použitia dodávateľovi, následný užívateľ musí vypracovať vlastnú správu o chemickej bezpečnosti, aby preukázal bezpečné používanie tejto nanoštruktúry. Či je použitie zahrnuté v registrácii, vlastným hodnotením následného užívateľa, alebo ak sa následný užívateľ spolieha na výnimku, následný užívateľ musí zabezpečiť, aby boli riziká, ktoré môže nanoštruktúra predstavovať, pod kontrolou. Ďalšie informácie nájdete v Usmernení agentúry ECHA pre následných užívateľov a v časti I (o povinnostiach následného užívateľa) otázok a odpovedí agentúry ECHA pre nanoštruktúry látok [7]. Ak sa registrácia vzťahuje na nanoštruktúru vytvorenú v dodávateľskom reťazci, požadované informácie sú rovnaké ako v prípade vyrábanej/dovážanej nanoštruktúry.

Existuje niekoľko výnimiek podľa článku 37 ods. 4 nariadenia REACH, kde sa od následného užívateľa nevyžaduje, aby vypracoval správu o chemickej bezpečnosti. Týkajú sa hmotnosti, koncentrácie alebo použitia látky, okrem iného na účely technologicky orientovaného výskumu a vývoja (PPORD). Podrobné informácie sú uvedené v oddiele 4.4.2 *Usmernenia pre následných užívateľov*. Upozorňujeme, že ak sa spoliehate na výnimky v článku 37 ods. 4 písm. c) alebo f) nariadenia REACH týkajúce sa hmotnosti a použitia PPORD, potom musíte agentúre ECHA nahlásiť, že sa spoliehate na výnimku, a uviesť, ktoré výnimky sa uplatňujú.

2.1.2. Prehľad rozsahu registrácie

Všeobecná registračná povinnosť vysvetlená v Usmernení k registrácii [1] platí aj pre látky zahŕňajúce nanoštruktúry. Inými slovami, registrácia sa vyžaduje pre všetky látky vyrábané

alebo dovážané v celkovom množstve jedna alebo viac ton ročne na výrobcu alebo dovozcu, bez ohľadu na formu, pokiaľ nie sú vyňaté z rozsahu registrácie.

Pre registrujúceho látky zahŕňajúcej nanoštruktúry je to teda celkový objem všetkých foriem vyrábanej alebo dovážanej látky vrátane všetkých nanoštruktúr a látok bez nanoštruktúr, čím sa určí potreba registrácie a požiadavky na informácie pre registrovanú látku. Po spustení registračnej povinnosti musia byť všetky nanoštruktúry, na ktoré sa vzťahuje registrácia, uvedené v registračnej dokumentácii. Dokumentácia musí obsahovať súvisiace údaje zahŕňajúce všetky požiadavky na informácie pre všetky formy registrovanej látky.

Nižšie nájdete niekoľko príkladov výpočtov hmotnosti.

Príklad 1:

Registrujúci 1 vyrába látku A s hmotnosťou nanoštruktúr 10 ton ročne a látku s hmotnosťou bez nanoštruktúr 50 ton ročne. Celková hmotnosť registrácie pre tohto registrujúceho je $50 + 10 = 60$ ton ročne. Registrujúci má poskytnúť požiadavky na informácie na pokrytie hmotnostného pásma 10 až 100 ton.

Príklad 2:

Registrujúci 1 vyrába látku B len ako nanoštruktúry s hmotnosťou 9 ton ročne. Registrujúci 2 vyrába rovnakú látku B ako látku bez nanoštruktúr s hmotnosťou 50 ton ročne. Výrobcovia 1 a 2 predkladajú každý svoju registráciu v rámci spoločného predkladania pre látku B. Hmotnosť spoločného predkladania nie je súčtom hmotnosti všetkých členov. Požiadavky na informácie predložené spoločne sa majú vzťahovať na vyššie hmotnostné pásmo registrujúcich, ktoré je v tomto prípade 10 až 100 ton. Spoločne predložené údaje majú zahŕňať požiadavky na informácie pre hmotnostné pásmo 10 až 100 ton. Každý registrujúci je zodpovedný za splnenie požiadaviek na informácie zodpovedajúcich jeho vlastnému hmotnostnému pásmu (1 – 10 ton pre registrujúceho 1 a 10 – 100 pre registrujúceho 2).

Príklad 3:

Registrujúci 1 vyrába látku C len ako nanoštruktúry s hmotnosťou 10 ton ročne. Registrujúci 2 vyrába 50 ton rovnakej látky C ako nanoštruktúry ročne a 45 ton ako látky bez nanoštruktúry ročne. Hmotnosť v prípade výrobcu 1 je 10 ton ročne a hmotnosť v prípade výrobcu 2 je 95 ton ročne. Výrobcovia 1 a 2 predkladajú každý svoju registráciu v rámci spoločného predkladania pre látku C. Hmotnosť spoločného predkladania nie je súčtom hmotnosti všetkých členov. Požiadavky na informácie predložené spoločne sa majú vzťahovať na vyššie hmotnostné pásmo registrujúcich, ktoré je v tomto prípade 10 až 100 ton.

Povinnosť registrovať nanoštruktúry látky sa vzťahuje na všetky nanoštruktúry, ktoré spĺňajú definíciu stanovenú v nariadení REACH, bez ohľadu na to, či výroba nanoštruktúry bola alebo nebola zámerná. Registrovať sa musia aj nanoštruktúry vyrábané ako disperzia.

Každý výrobca a/alebo dovozca je povinný určiť, či látka spĺňa alebo nespĺňa kritériá nanoštruktúry. Ak sa forma vyrábanej látky kvalifikuje ako nanoštruktúra, táto nanoštruktúra musí byť charakterizovaná a uvedená v registračnej dokumentácii.

2.1.3. Výnimky z registračnej povinnosti

Všetky výnimky z registrácie uvedené v nadradenom Usmernení k registrácii sa vzťahujú aj na látky s nanoštruktúrami. Príklady látok, ktoré môžu zahŕňať nanoštruktúry a ktoré sú vyňaté z registračnej povinnosti, sú prirodzene sa vyskytujúce látky, ako sú minerály, rudy atď. opísané v prílohe V.7 k nariadeniu REACH.

3. Nanoštruktúry

V revidovanej prílohe VI k nariadeniu REACH je do nariadenia zavedený pojem nanoštruktúra. Sú v nej stanovené zásady, že všetky nanoštruktúry látky, na ktoré sa vzťahuje registrácia, musia byť uvedené v registračnej dokumentácii. Odchyľne od tejto zásady revidovaná príloha VI umožňuje registrujúcim uviesť niekoľko nanoštruktúr spoločne, ak sú splnené určité podmienky. V nasledujúcich oddieloch sú vysvetlené kritériá a podmienky na ohlasovanie nanoštruktúr (oddiel 3.1) a súborov nanoštruktúr¹ (oddiel 4).

3.1. Pojem nanoštruktúra

Podľa prílohy VI k nariadeniu REACH je nanoštruktúra forma prírodnej alebo priemyselne vyrábanej látky² pozostávajúca z častíc v neviazanom stave alebo ako agregát či aglomerát, v ktorej najmenej 50 % častíc v granulometrickom zložení má jeden alebo viac vonkajších rozmerov vo veľkostnom rozsahu od 1 nm do 100 nm, pričom ako výnimka z tohto veľkostného rozsahu sem patria aj fullerény, grafénové vločky a jednostenné uhlíkové nanorúrky, ktorých jeden alebo viac vonkajších rozmerov nedosahuje 1 nm. Pojmy a termíny používané pre nanoštruktúru v tomto usmernení sa riadia pojmami a termínmi používanými v odporúčaní Európskej komisie o vymedzení nanomateriálu [8], ako je uvedené a vysvetlené v správe Spoločného výskumného centra (JRC) s názvom „Prehľad pojmov a termínov používaných pri vymedzení pojmu nanomateriál Európskou komisiou“ [8]. Cieľom druhej správy Spoločného výskumného centra (Identifikácia nanomateriálov prostredníctvom meraní) je podporiť implementáciu vymedzenia nanomateriálov [9].

Nanoštruktúra musí byť charakterizovaná v súlade s oddielom 2.4 prílohy VI k nariadeniu REACH. Na základe rozdielov v parametroch uvedených v bodoch 2.4.2 až 2.4.5 (granulometrické zloženie, tvar a iné morfológické charakteristiky, úprava a funkcionalizácia povrchov a merná povrchová plocha častíc) môže mať látka jednu alebo viacero rôznych nanoštruktúr.

Odchýlky jedného alebo viacerých charakteristických prvkov uvedených v oddiele 2.4.2 až 2.4.5 vedú k odlišnej nanoštruktúre, pokiaľ tieto odchýlky nevyplývajú z variability v závislosti od šarže. Variabilita v závislosti od šarže vyplýva len z odchýlok parametrov súvisiacich s výrobným procesom, ktorý je vymedzený radom parametrov procesu (napr. východiskový materiál, rozpúšťadlá, teplota, poradie výrobných krokov, purifikačných krokov atď.). V tejto súvislosti sa parametre procesu dajú upraviť len na minimalizáciu odchýlok v závislosti od šarže. Akákoľvek iná úprava parametrov procesu má za následok odlišnú nanoštruktúru.

Rôzne výrobné procesy môžu viesť k takmer identickým charakteristickým prvkom. Tieto rôzne nanoštruktúry sa môžu zaregistrovať ako súčasť súboru nanoštruktúr. V týchto prípadoch bude vytvorenie súboru nanoštruktúr jednoduché, keďže odchýlky rôznych charakteristických prvkov budú malé (pozri oddiel 4). Čím menšie sú odchýlky, tým jednoduchšie je odôvodnenie zahrnutia rôznych nanoštruktúr do toho istého súboru.

¹ V tomto dokumente sa kvôli zjednodušeniu používa pojem „súbor nanoštruktúr“ namiesto pojmu „súbor podobných nanoštruktúr“, ale má sa vždy interpretovať ako „súbor podobných nanoštruktúr“, ako je definované v prílohe VI k nariadeniu REACH.

² Je potrebné pripomenúť, že niektoré látky nemusia vyžadovať registráciu. Ďalšie informácie o látkach vyňatých z nariadenia REACH, vyňatých z registrácie alebo považovaných za už registrované, sú uvedené v oddieloch 2.2.2, 2.2.3 a 2.2.4 Usmernenia k registrácii.

V oddieloch 3.1.1 až 3.1.4 nižšie sú uvedené vysvetlenia týkajúce sa stanovenia nanoštruktúr v praxi pre každý parameter uvedený v oddieloch 2.4.2 až 2.4.5 revidovanej prílohy VI k nariadeniu REACH. Každý z oddielov, v ktorých sa vysvetľuje spôsob identifikácie nanoštruktúr, zahŕňa pododdiel týkajúci sa požiadaviek na charakterizáciu pre jednotlivú nanoštruktúru pre opísaný parameter. Kvôli prehľadnosti sú vysvetlenia uvedené pre každý konkrétny parameter. Pri zvažovaní, čo predstavuje odlišnú nanoštruktúru, však treba vziať spolu do úvahy štyri parametre.

3.1.1. Granulometrické zloženie a podiel základných častíc

V oddiele 2.4.2 prílohy VI k nariadeniu REACH sa vyžaduje uvedenie granulometrického zloženia na základe podielu s uvedením podielu základných častíc vo veľkostnom rozsahu od 1 nm do 100 nm. Keď usmernenie odkazuje na „granulometrické zloženie“, odkazuje na granulometrické zloženie na základe podielu v súlade so správou Spoločného výskumného centra [9]. Keď usmernenie odkazuje na podiel (základných častíc alebo nanočastíc), odkazuje na podiel základných častíc vo veľkostnom rozsahu od 1 nm do 100 nm.

3.1.1.1. Odlíšenie jednej nanoštruktúry od druhej

Každá jednotlivá nanoštruktúra má špecifické granulometrické zloženie, pričom variabilita v zložení je v rámci variability v závislosti od šarže. Akákoľvek variabilita v granulometrickom zložení mimo rámca variability v závislosti od šarže vytvára inú nanoštruktúru. Rozsah hodnôt, ktoré treba uviesť, ako je opísané v oddiele 3.1.1.2.1, odzrkadľuje variabilitu v závislosti od šarže.

3.1.1.2. Požiadavky na metódu merania alebo výpočtu

Metóda merania alebo výpočtu na stanovenie granulometrického zloženia a podielu základných častíc musí byť vedecky podložená. Pri výbere najvhodnejšej metódy (najvhodnejších metód) merania alebo výpočtu musí registrujúci pamätať na to, že nie všetky metódy sú vhodné pre nanoštruktúry a niektoré metódy sú vhodné len pre určité nanoštruktúry. Pri výbere metódy je potrebné vziať do úvahy napríklad tvar, veľkostný rozsah, ako aj chemickú a fyzikálnu povahu častíc [10], [11], [12]. Registrujúcim sa odporúča použiť najmenej jednu techniku elektrónovej mikroskopie na meranie granulometrického zloženia a podielu základných častíc. Techniky elektrónovej mikroskopie môžu poskytnúť tiež základné informácie na uvedenie dĺžky predĺžených častíc a dvoch bočných rozmerov (pravouhlých vonkajších rozmerov iných ako hrúbka) doštičiek.

Granulometrické zloženie sa má merať na nanoštruktúre, ktorá je priemyselne vyrobená. V prípade častíc s povrchovou úpravou alebo funkcionalizovaných častíc treba metódu (metódy) merania granulometrického zloženia vybrať takým spôsobom, aby výsledky poskytli informácie o vonkajšej veľkosti častíc v súlade s vymedzením nanomateriálu [8], [9]. Môže si to vyžadovať použitie viac ako jednej metódy poskytujúcej doplňujúce výsledky.

3.1.1.2.1. Oznamovanie v dokumentácii

Registrujúci musí v dokumentácii uviesť granulometrické zloženie vonkajšieho rozmeru častíc nanoštruktúry na základe pojmov vymedzených v správe Spoločného výskumného centra [9] ako histogram s tabuľkou uvádzajúcou hodnoty, z ktorých histogram vychádza. Registrujúci musí navyše uviesť podiel základných častíc s minimálne jedným vonkajším rozmerom vo veľkostnom rozsahu od 1 nm do 100 nm ako hodnotu medzi 50 % a 100 %³. V prípade

³ V prípade nanoštruktúry musí hodnota podielu dosahovať 50 % alebo viac. Ak registrujúci vyrába alebo dováža formu, pričom je podiel nižší ako 50 %, registrujúci musí stále uchovávať informácie o granulometrickom zložení týchto foriem ako dôkaz pre akékoľvek možné opatrenia na presadzovanie právnych predpisov.

predĺžených častíc a doštičiek sú vonkajšími rozmermi šírka a hrúbka. V súvislosti s uvedením granulometrického zloženia sa musí uviesť každá hodnota d_{10}^4 , d_{50}^5 a d_{90}^6 s rozsahom odzrkadľujúcim variabilitu v závislosti od šarže. Na stanovenie podielu základných častíc sa musia zohľadniť všetky merané častice nanoštruktúry.

Registrujúci musí v dokumentácii opísať použitú metódu (použité metódy) a uviesť všetky príslušné bibliografické odkazy. Opis metódy (metód) musí zahŕňať opis prípravy vzorky, parametre nástrojov, podľa potreby použité funkcie a výpočty, ako aj meranú veličinu alebo presný názov vonkajšieho rozmeru častíc použitých pri meraní (napr. minimálny Feretov priemer alebo maximálny priemer vpísanej kružnice) a zodpovedajúcu neistotu merania. Neistota merania sa musí vyjadriť v súlade so zásadami uvedenými v dokumente JCGM 100:2008 [13].

3.1.2. Tvar, pomer strán a iné morfológické charakteristiky

V súlade s oddielom 2.4.4 prílohy VI k nariadeniu REACH je nutné ku každej nanoštruktúre priradiť informácie o „tvare, pomere strán a iných morfológických charakteristikách: kryštalickosť, informácie o stavebnej štruktúre vrátane napr. škrupinových štruktúr alebo dutých štruktúr“.

Morfológické charakteristiky nanoštruktúry vyžadujú informácie o tvare častíc (vrátane informácií o pomere strán a stavebnej štruktúre) a informácie o kryštalickosti zložky (zložiek) nanoštruktúry. V tomto dokumente sa tvar (vrátane pomeru strán a stavebnej štruktúry) rozoberá v inom, samostatnom, oddiele (oddiel 3.1.2.1) ako kryštalickosť (pozri oddiel 3.1.2.2).

Keďže tvar a kryštalickosť sa rozoberajú v rôznych oddieloch v tomto dokumente, registrujúci musí zohľadniť obidva parametre pri rozhodovaní, či rozlišovať medzi nanoštruktúrami.

3.1.2.1. Tvar vrátane pomeru strán a stavebnej štruktúry

3.1.2.1.1. Odlíšenie jednej nanoštruktúry od druhej

Pevné častice môžu existovať v mnohých rozličných tvaroch, ako sú guľky, kocky, rúrky, drôty, platničky atď. Každá nanoštruktúra, ako výsledok vymedzeného výrobného procesu, môže pozostávať z častíc rovnakého tvaru (napr. kockového tvaru) alebo častíc s rôznymi tvarmi, ktoré môžu existovať súčasne (napr. 30 % guľiek a 70 % kociek). Akákoľvek variabilita v tvare častíc nad rámec variability v závislosti od šarže vymedzuje odlišnú nanoštruktúru. Pri posudzovaní variability v závislosti od šarže, pokiaľ ide o tvar, je nutné zohľadniť niekoľko deskriptorov/parametrov, napr. pomer strán a stavebnú štruktúru.

Pri vymedzení konkrétnej nanoštruktúry musí registrujúci najprv zistiť, či dochádza k nejakej variabilite mimo rámca variability v závislosti od šarže, pokiaľ ide o granulometrické zloženie (napr. odchýlky v šírke pri nanoštruktúrach s vysokým pomerom strán). Ak nedochádza k odchýlkam v šírke, ale dochádza k zmenám v dĺžke (a následne sa dosiahne odlišná hodnota pomeru strán), je vymedzená odlišná nanoštruktúra.

Pokiaľ ide o stavebnú štruktúru (napr. viacstenné uhlíkové nanorúrky alebo fullerény), odchýlky v charakteristikách stavebnej štruktúry (napr. počet stien alebo počet vytvorených sústredných vrstiev) budú pravdepodobne začlenené do iných parametrov, ako je granulometrické zloženie, čo bude v tomto prípade viesť k vytvoreniu odlišnej nanoštruktúry. Ak už takéto odchýlky v stavebnej štruktúre, ktoré sú mimo rámca variability v závislosti od šarže, nie sú začlenené

⁴ Veľkosť, pri ktorej má 10 % častíc veľkosť menšiu ako táto hodnota

⁵ Stredná veľkosť častíc

⁶ Veľkosť, pri ktorej má 90 % častíc veľkosť menšiu ako táto hodnota

do veľkosti parametra, registrujúci musí zvážiť tieto odchýlky osobitne.

Variabilita v závislosti od šarže sa odzrkadľuje v rozsahu hodnôt, ktoré treba uviesť, ako sa opisuje v oddiele 3.1.2.1.3.

3.1.2.1.2. Požiadavky na metódu merania alebo výpočtu

Na podporu opisu tvaru častíc, ktoré tvoria nanoštruktúru, registrujúci musí vždy poskytnúť vzorový obrázok (obrázky) elektrónovej mikroskopie s mierkou a veľkosťou v pixeloch (napr. 2 000 px x 3 000 px) a rozlíšením v nm/px (napr. 2 nm/px) spolu s opisom metódy prípravy vzorky (napr. disperzné médium a energia, teplota atď.) a odkaz na normy a použité referenčné materiály. Techniky elektrónovej mikroskopie, ktoré sa bežne používajú na analýzu morfológie častíc, sú skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM) a transmisná elektrónová mikroskopia (TEM). Mikroskopia atomárných síl (AFM) je mikroskopická technika, ktorá sa môže použiť na získanie topologických obrázkov povrchu nanočastíc umiestnených na rovnom substráte. Registrujúci musí na základe vlastností materiálu zvoliť najvhodnejšiu techniku na stanovenie morfológie častíc. Nevyhnutná je reprezentatívnosť vzorky použitej na meranie. Dokumenty ISO/TR 16196:2016 [14], OECD/ENV/JM/MONO(2012)40 [15] a ISO 14488:2007 [16] sa podrobne zaoberajú otázkami prípravy vzorky a jej reprezentatívnosti. Špecifické protokoly na prípravu výrobkov s obsahom nanočastíc pre metódy mikroskopie sú dostupné v technickej správe projektu Nanodefine [17].

3.1.2.1.3. Oznamovanie v dokumentácii

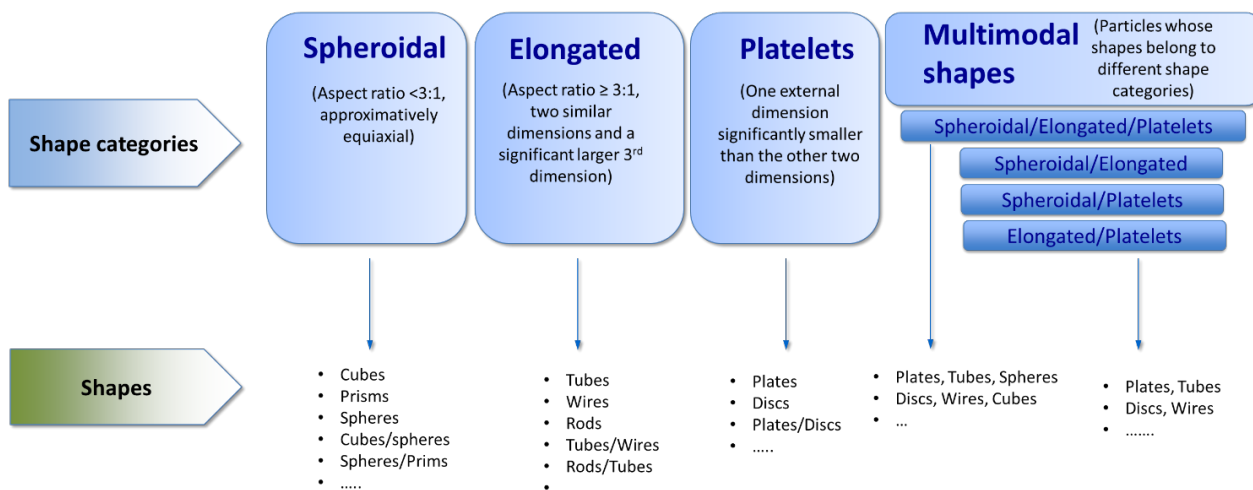
S cieľom charakterizovať tvar (vrátane pomeru strán a stavebnej štruktúry) častíc, ktoré tvoria nanoštruktúru, registrujúci musia v dokumentácii v prvom stupni poskytnúť obrázok elektrónovej mikroskopie, ktorý umožní vizualizáciu tvaru reprezentatívneho počtu častíc, ktoré tvoria nanoštruktúru. Je nutné poskytnúť aj kvalitatívny opis tvaru častíc.

Keďže počet možných tvarov častíc pre nanoštruktúry je veľmi veľký, na organizačné účely sú vymedzené a nižšie uvedené štyri hlavné *kategórie tvarov*:

- **Guľôčkové:** táto kategória zahŕňa častice s pomerom strán do 3 : 1, a preto je to kategória pre približne „rovnakoosé“ častice. Medzi príklady tvarov zahrnutých do tejto kategórie patria tvary guľovité, ihlovité, kockové, trojrozmerné hviezdicovité, kosoštvorcové, mnohostenné atď.
- **Predĺžené:** táto kategória zahŕňa častice s dvoma podobnými vonkajšími rozmermi a výrazne väčším tretím rozmerom (pomer strán je väčší alebo rovnajúci sa 3 : 1). Medzi príklady tvarov zahrnutých do kategórie predĺžených tvarov patria rúrky (častice s dutou štruktúrou), tyčinky (pevné, nie duté častice), drôty (elektricky vodivé alebo polovodivé častice) atď.
- **Doštičky:** táto kategória zahŕňa častice s jedným vonkajším rozmerom výrazne menším ako ďalšie dva vonkajšie rozmery. Menší vonkajší rozmer je hrúbka častice. Medzi príklady tvarov tejto kategórie patria disky, platničky atď.
- **Multimodálne tvary:** táto štvrtá kategória zahŕňa častice, ktorých tvary patria do kategórií odlišných tvarov (napr. 60 % guľôčkové a 40 % predĺžené). Nanoštruktúra pozostávajúca z častíc s multimodálnymi tvarmi je výsledkom výrobného procesu, a preto na základe vymedzenia pojmu nie je získaná zmiešaním častíc rôznych tvarov.

Častice s nepravidelnými tvarmi sú zahrnuté do vyššie uvedených kategórií a tieto častice sa musia začleniť do jednej z týchto kategórií na základe pomeru ich strán a toho, či majú jeden, dva alebo tri podobné vonkajšie rozmery.

Tieto štyri kategórie tvarov sú znázornené na obrázku 1.



Obrázok 1: Schematické znázornenie kategórií tvarov a príklady niektorých tvarov kategórií a) guľôčkové, b) predĺžené, c) doštičky a d) multimodálne tvary.

- i. S cieľom kvalitatívne opísať tvar častíc tvoriacich určitú nanoštruktúru registrujúci musí v prvom stupni identifikovať, do ktorej zo štyroch kategórií tvarov (guľôčkové, predĺžené, doštičky, multimodálne tvary) by mala patriť konkrétna nanoštruktúra. Tvar častíc, ktoré tvoria nanoštruktúru, sa prideliť do jednej z kategórií tvarov na účely oznamovania. Treba však upozorniť, že častice pochádzajúce z odlišných výrobných procesov, ktoré majú za následok rôzne tvary patriace do rovnakej kategórie (napr. guľovité a kockovité), sa považujú za odlišné nanoštruktúry.
- ii. V rámci týchto generických kategórií tvarov musia registrujúci poskytnúť aj presnejší opis tvaru častíc (napr. guľovité častice s pravidelným tvarom v prípade nanoštruktúr, ktoré patria do kategórie guľôčkových).
- iii. V nižšie uvedených situáciách je nutné uviesť ďalšie špecifické informácie:
 - i. V prípade nanoštruktúr z častíc patriacich do kategórie predĺžených tvarov (t. j. pomer strán $\geq 3 : 1$) a v prípade doštičiek je nutné uviesť pomer strán. **Pomer strán** je deskriptor geometrického tvaru vymedzený ako pomer dĺžky (alebo najdlhšieho rozmeru) k šírke častice. Získa sa z meraní veľkosti častice vykonaných na nanoštruktúre: meraním dĺžkového/bočného rozmeru (alebo najdlhšieho rozmeru) a šírky (alebo najmenšieho rozmeru kolmo na dĺžkový rozmer) jednotlivých častíc v nanoštruktúre [18]. Keď dotknutá nanoštruktúra obsahuje predĺžené častice alebo doštičky, registrujúci musí okrem šírky/hrúbky častice (ako je uvedené v oddiele 3.1.1.2) uviesť priemerný pomer strán s údajom o odchýlke (ako rozsah), ako aj dĺžkový/bočný rozmer (najdlhší rozmer častice). Tieto informácie sa týkajú konkrétne nanoštruktúr pozostávajúcich z predĺžených častíc alebo doštičiek.
 - ii. V prípade nanoštruktúr z častíc so **stavebnou štruktúrou** je nutné uviesť aj konkrétne informácie o stavebnej štruktúre. Príkladmi stavebných štruktúr sú štruktúry, ktoré sa nachádzajú v nanočasticách s vysokým pomerom strán s dutými štruktúrami, ako sú nanorúrky alebo fullerénové guľovité nanočastice so sústrednou viacnásobnou škrupinovou štruktúrou, ako je uvedené v norme ISO/TS 80004-2 [19, 20]. Ďalším príkladom je štruktúra viacerých vrstiev tvarovaných do doštičiek, napríklad v materiáloch na báze grafénu, ktoré pozostávajú z viacerých vrstiev namiesto jednej vrstvy. V prípade týchto materiálov je nutné poskytnúť informácie o počte tvarovaných viacnásobných stien/škrupín/vrstiev.

- iii. V prípade predĺžených častíc a doštičiek sa registrujúcim odporúča poskytnúť informácie o (ohybovej) **tuhosti**. Tuhosť je v kontexte tohto usmernenia schopnosť predĺženej častice alebo doštičky zachovať si tvar bez poškodenia, keď je vystavená mechanickým (ohybovým) silám. Je známe, že tuhosť spolu s pomerom strán má vplyv na toxicitu všetkých nanočastíc s vysokým pomerom strán (HARN) [21]. Keďže v súčasnosti nie je dohodnutá metóda merania pre parameter „tuhosť“, údaj o tuhosti častíc je možné poskytnúť napríklad na základe obrázkov elektrónovej mikroskopie (napr. stočené/zmotané častice verzus rovné častice), na základe šírky častice (na ktorú sa vzťahuje požiadavka v rámci oddielu 2.4.2 prílohy VI k nariadeniu REACH) a dĺžky častice, počtu stien (v prípade častíc so stavebnou štruktúrou) atď.
- iv. V prípade nanoštruktúr s multimodálnymi tvarmi sú informácie o oznamovaní uvedené v súhrne nižšie.

Súhrn týkajúci sa oznamovania tvaru:

Pri uvádzaní informácií o tvare jednotlivých nanoštruktúr musí registrujúci na účely zhrnutia uviesť:

- kategóriu tvarov, do ktorej patrí nanoštruktúra (napr. guľôčkové),
- konkrétny tvar nanoštruktúry (napr. kockový),
- údaj o (priemernom) počte stien alebo vrstiev pre častice so stavebnou štruktúrou (napr. nanorúrky, fullerény) s údajom o odchýlke (ako rozsah),
- obrázok (obrázky) elektrónovej mikroskopie.

Okrem vyššie uvedeného:

V prípade **nanoštruktúry z predĺžených častíc** registrujúci:

- musí uviesť priemernú dĺžku (najdlhší rozmer) častíc, rozsah odzrkadľujúci variabilitu v závislosti od šarže a podporné analytické údaje,
- musí poskytnúť hodnotu priemerného pomeru strán s údajom o odchýlke (ako rozsah),
- odporúča sa poskytnúť údaj o tuhosti: registrujúcemu sa odporúča, aby v dokumentácii uviedol, či častice, ktoré tvoria nanoštruktúru, sú alebo nie sú tuhé.

V prípade **doštičiek** registrujúci:

- musí poskytnúť priemernú hodnotu bočných rozmerov (dva pravouhlé vonkajšie rozmery iné ako hrúbka doštičiek, na ktorú sa už vzťahuje požiadavka podľa oddielu 2.4.2 prílohy VI k nariadeniu REACH), rozsah odzrkadľujúci variabilitu v závislosti od šarže a podporné analytické údaje,
- musí poskytnúť hodnotu priemerného pomeru strán s údajom o odchýlke (ako rozsah),
- odporúča sa poskytnúť údaj o tuhosti: registrujúcemu sa odporúča, aby v dokumentácii uviedol, či doštičky sú alebo nie sú tuhé.

V prípade **nanoštruktúry obsahujúcej častice s rôznymi tvarmi, ktoré patria do tej istej kategórie**, registrujúci musí uviesť:

- kategóriu tvarov (napr. guľôčkové),
- orientačné zloženie, pokiaľ ide o konkrétne tvary jednotlivých nanoštruktúr (napr. 30 % guľovitých a 70 % kockových častíc alebo 90 % guľovitých a 10 % kockových častíc) a rozsah zohľadňujúci variabilitu v závislosti od šarže,
- veľkosť častíc podľa zvolenej kategórie tvarov: v prípade guľôčkových častíc granulometrické zloženie, ako je uvedené v oddiele 3.1.1, v prípade predĺžených častíc dĺžku a pomer strán a v prípade doštičiek hrúbku, bočné rozmery a pomer strán, ako je uvedené vyššie.

V prípade **nanoštruktúry obsahujúcej častice s multimodálnymi tvarmi (tvary patria do rôznych kategórií tvarov)** registrujúci musí uviesť:

- kategórie tvarov a konkrétne tvary častíc,
- orientačné zloženie, pokiaľ ide o konkrétne tvary jednotlivých nanoštruktúr, napr. 30 % guľovitých častíc a 70 % nanorúrok alebo 90 % guľovitých častíc a 10 % nanorúrok, a rozsah odzrkadľujúci variabilitu v závislosti od šarže,
- veľkosť častíc podľa kategórií tvarov. To znamená, že ak nanoštruktúra pozostáva zo 70 % kockových častíc a 30 % nanorúrok, rozmery súvisiace s dvoma rôznymi tvarmi (podľa vyššie uvedených pravidiel) treba uviesť osobitne.

3.1.2.2. Kryštalickosť

Podľa oddielu 2.4.4 prílohy VI k nariadeniu REACH je nutné uviesť informácie o kryštalickosti pre každú nanoštruktúru. Nanoštruktúry môžu pozostávať z atómov usporiadaných v pravidelných útvaroch (kryštalická nanoštruktúra) alebo atómov usporiadaných v náhodných zostavách bez atómovej/molekulárnej periodicity s veľkým rozsahom (amorfná nanoštruktúra). Okrem toho, v prípade kryštalických nanoštruktúr látky môžu (súčasne) existovať rôzne kryštálové štruktúry.

3.1.2.2.1. Odlíšenie jednej nanoštruktúry od druhej

Každá nanoštruktúra látky má špecifickú amorfnú alebo kryštalickú štruktúru, alebo kombináciu týchto dvoch štruktúr. Akákoľvek zmena v štruktúre mimo rámca variability v závislosti od šarže vytvára inú nanoštruktúru.

Treba poznamenať, že niektoré nanoštruktúry môžu pozostávať z častíc so súčasne existujúcimi rôznymi kryštálovými štruktúrami. Tento druh nanoštruktúr sa nezískava fyzicky kombináciou častíc z dvoch rôznych kryštálových štruktúr, ale sa skôr vyrába špecifickými procesmi, ktorých výsledkom je prášok obsahujúci častice s rôznymi kryštálovými štruktúrami. Príkladom je prášok oxidu titaničitého, pričom sú v prášku prítomné častice anatasu a rutilu [22]. Ak nastane odchýlka v pomere rôznych kryštálových štruktúr, ktorá presahuje rámec variability v závislosti od šarže, vymedzí sa odlišná nanoštruktúra.

3.1.2.2.2. Požiadavky na metódu merania alebo výpočtu

Informácie o kryštalickosti sa môžu získať prostredníctvom analýzy elektrónovej difrakcie alebo (častejšie) prostredníctvom analýzy röntgenovej difrakcie (XRD) materiálu. XRD môže poskytnúť informácie o kryštálovej štruktúre (napr. o symetrii atómov v základnej bunke a veľkosti základnej bunky); môže umožniť identifikáciu a orientačnú kvantifikáciu kryštálových štruktúr obsiahnutých v zmesi. Môžu sa použiť rôzne experimenty alebo difrakčné/rozptylové techniky (napr. malouhlová alebo širokouhlová difrakcia/rozptyl) v závislosti od typu informácií o štruktúre, ktoré chceme získať [23].

V prípade charakterizácie amorfných alebo čiastočne amorfných nanoštruktúr môže byť potrebné použiť viac než jednu techniku [napr. XRD alebo röntgenovú absorpčnú spektroskopiu (XAS)] na získanie kompletného obrazu amorfných a kryštalických frakcií nanoštruktúr [24]. Kvantitatívna analýza využívajúca Rietveldovu metódu sa môže vykonať na modeli röntgenovej difrakcie. Táto metóda zahŕňa doplnenie difrakčného modelu vypočítanými profilmi a základnými údajmi na získanie presnej kvantitatívnej analýzy formy obsahujúcej častice s rôznymi kryštalickými a/alebo amorfnými štruktúrami [25]. Potrebné môžu byť aj TEM obrázky s vysokým rozlíšením na zobrazenie amorfného charakteru nanoštruktúr.

3.1.2.2.3. Oznamovanie v dokumentácii

Pri uvádzaní informácií o kryštalickosti jednotlivých nanoštruktúr v dokumentácii musí

registrujúci osobitne poskytnúť:

- analytické údaje dokazujúce amorfný/kryštalický charakter nanoštruktúry,
- opis použitej analytickej metódy (použitých analytických metód) (vrátane informácií o referenčných materiáloch), funkcie a použité metódu (použité metódy) výpočtu, ako aj opis nejasností v metóde. Opis musí byť podrobný, aby sa metóda mohla reprodukovať,
- v prípade kryštalických nanoštruktúr musí registrujúci uviesť názov kryštalovej štruktúry (napr. rutil) alebo súvisiace kryštalografické parametre (kryštalová sústava, parametre Bravaisovej mriežky).

Okrem vyššie uvedeného musí registrujúci v dokumentácii jasne uviesť:

V prípade **kryštalických nanoštruktúr** pozostávajúcich z častíc s viac než **jednou kryštalovou štruktúrou**:

- percentuálnu hodnotu a typ každej prítomnej odlišnej kryštalickej štruktúry (napr. 20 % (hmotn./hmotn.) rutil, 80 % (hmotn./hmotn.) anatas) a rozsah odzrkadľujúcu variabilitu v závislosti od šarže.

V prípade **čiasťočne kryštalických nanoštruktúr**:

- percentuálnu hodnotu a typ kryštalickej štruktúry (kryštalických štruktúr), percentuálnu hodnotu amorfného podielu (napr. 20 % (hmotn./hmotn.) rutil, 70 % (hmotn./hmotn.) anatas, 10 % (hmotn./hmotn.) amorfný) a rozsahy odzrkadľujúce variabilitu v závislosti od šarže.

3.1.3. Funkcionalizácia alebo úprava povrchov a identifikácia každého činidla vrátane názvu IUPAC a CAS alebo EC čísla

Podľa oddielu 2.4.3. prílohy VI k nariadeniu REACH musí charakterizácia nanoštruktúry látky zahŕňať „*Opis funkcionalizácie alebo úpravy povrchov a identifikáciu každého činidla vrátane názvu IUPAC a CAS alebo EC čísla*“.

3.1.3.1. Odlíšenie jednej nanoštruktúry od druhej

Funkcionalizácia alebo úprava povrchov sa môže definovať ako reakcia medzi funkčnými skupinami na povrchu častice a látkou nazývanou látka na povrchovú úpravu. Povrch častíc sa môže upraviť jednou alebo viacerými úpravami a úprava môže (úpravy môžu) v plnej miere alebo len čiastočne pokryť povrch častíc.

Častice sa môžu v rozsiahlej miere upraviť pridaním rôznych činidiel na ich povrchy (napr. anorganická úprava, organická úprava) alebo úpravou ich povrchových funkcií (napr. oxidačná úprava, redukčná úprava). Napríklad častice syntetického amorfného oxidu kremičitého môžu fungovať s veľmi odlišnými činidlami na povrchovú úpravu (napr. oxid hlinitý, trichlórrometylsilán, skupina silanolu s nízkou hustotou, skupina silanolu s vysokou hustotou atď.).

Funkcionalizácia/úprava povrchov sa môže použiť na kontrolu vlastností častíc, ako je napríklad schopnosť disperzie v konkrétnych rozpúšťadlách (voda, organické látky, polyméry atď.), reaktivita (napríklad posilnenie katalytickej aktivity alebo jej úplné potlačenie), rozpustnosť (napr. pôsobením uhličitanu vápenatého, striebra, ZnO atď.) atď.

Povrchová úprava sa môže týkať organickej povrchovej úpravy (napríklad povrch častíc oxidu kremičitého upravený alkylsilánom), anorganickej povrchovej úpravy (napríklad povrch častíc TiO₂ upravený oxidom hlinitým, oxidom zirkoničitým, oxidom kremičitým atď.) alebo postupnej

anorganickej a organickej úpravy jadra daných častíc (napríklad povrch častíc TiO₂ upravený postupne oxidom zirkoničitým, oxidom hlinitým, oxidom kremičitým a alkylsilánom, pričom sa postupne pridávajú vrstvy rôznych chemických látok s alkylsilánom ako poslednou/vonkajšou vrstvou).

Názorná schéma možných typov povrchových úprav/funkcionalizácií je uvedená na webovej stránke DaNA na adrese: <https://nanopartikel.info/en/nanoinfo/cross-cutting/993-coatings-cross-cutting-section> [26].

Akákoľvek odchýlka nad rámec variability v závislosti od šarže, pokiaľ ide o použité činidlo na povrchovú úpravu, reakčné podmienky, molárny pomer použitého činidla na povrchovú úpravu vytvára odlišnú nanoštruktúru.

3.1.3.2. Požiadavky na metódu merania alebo výpočtu

Registrujúci musí zvoliť najvhodnejšiu analytickú metódu (analytické metódy), ktorá umožní (ktoré umožnia) získať úplný obraz o celkovom zložení nanoštruktúry (zloženie častice ako celku vrátane jej povrchovej úpravy). Registrujúcemu sa tiež odporúča, ak je to možné, aby poskytol analytické údaje, ktoré by konkrétne podporili identifikáciu funkcií/vrstvy (vrstiev) úpravy vytvorených na povrchu častice. Na základe povahy činidla na úpravu (napr. anorganického alebo organického) je možné použiť rôzne typy analytických techník (napr. IR, NMR, TGA, ICP-MS, XRF, XPS, EDX, GC-MS, MALDI-TOF atď.) na identifikáciu aj kvantifikáciu povrchovej úpravy. Na kvantitatívnu analýzu anorganických aj organických povrchových vrstiev boli vypracované špecifické protokoly v kontexte projektu NANOREG [27] a podľa normy ISO [28].

3.1.3.3. Oznamovanie v dokumentácii

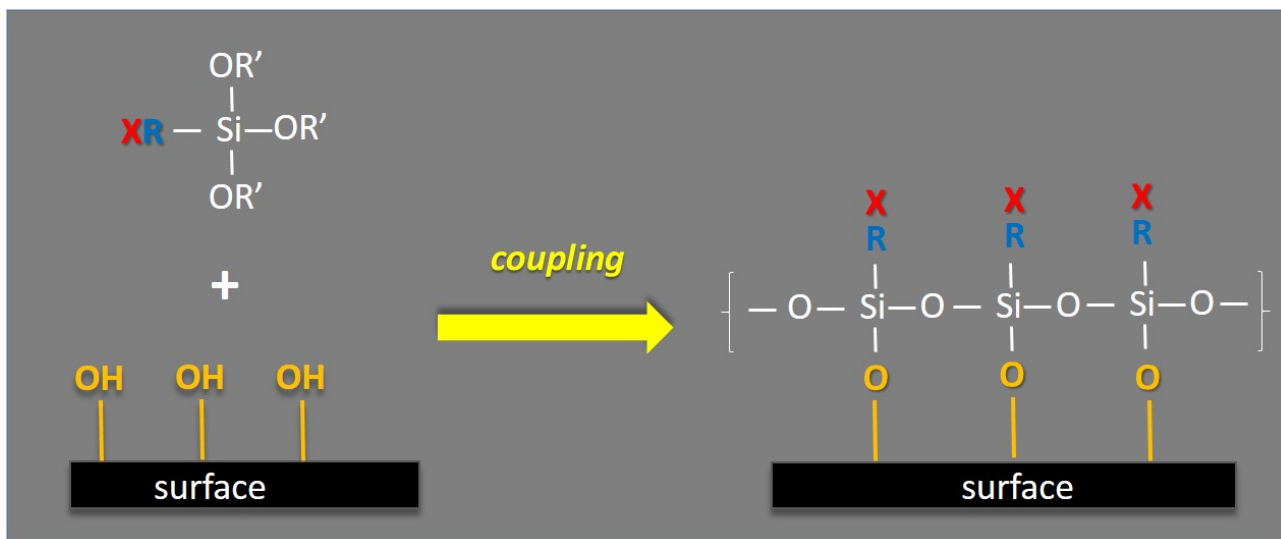
Pri uvádzaní informácií o úprave/funkcionalizácii povrchov nanoštruktúry musí registrujúci uviesť tieto údaje:

- názov IUPAC a CAS alebo EC číslo každého činidla použitého na funkcionalizáciu/úpravu povrchov,
- opis hlavných charakteristík procesu: opis typu procesu/reakcie (hydrolýza, úprava kyslíkom, premytie kyselinou atď.) spolu s príslušnými rozsahmi parametrov procesu, ako sú reakčné podmienky (pH, teplota) a každý vykonaný purifikačný krok,
- molárny pomer každého použitého činidla na povrchovú úpravu,
- opis funkčných skupín zavedených úpravou (napr. karboxylová skupina, aminoskupina, hydroxylová skupina),
- informáciu o orientačnom hmotnostnom príspevku činidla (činiel) na povrchovú úpravu na celkovú hmotnosť častice,
- ak je to možné, percentuálny podiel pokrytia povrchu častice, Hmotnostný príspevok a orientačný percentuálny podiel pokrytia povrchu častice je možné uviesť na základe poznatkov o type vzniknutej reakcie, množstve použitého východiskového materiálu a purifikačných krokoch v kombinácii s informáciami získanými použitím štandardných analytických techník, ako sú ICP, XRF, IR, elementárna analýza prvkov C, H, N, O a S (ako súčasť stanovenia celkového zloženia nanoštruktúry),
- opis analytickej metódy (analytických metód) použitej na stanovenie celkového zloženia nanoštruktúry vrátane jej povrchovej úpravy. Opis metód musí byť poskytnutý na takej úrovni podrobností, aby bolo možné metódy reprodukovať.

Je tiež možné poskytnúť schému funkcionalizácie/úpravy na vizuálny opis úpravy vrátane funkcií vytvorených na povrchu častíc, ktoré tvoria určitú nanoštruktúru (určité nanoštruktúry).

Napríklad organosilány sú dôležité spojovacie činidlá, ktoré sa používajú na úpravu povrchovej chemickej štruktúry [29]. Názorný príklad spojovacej chemickej reakcie s použitím

organosilánu je uvedený na obrázku 2.



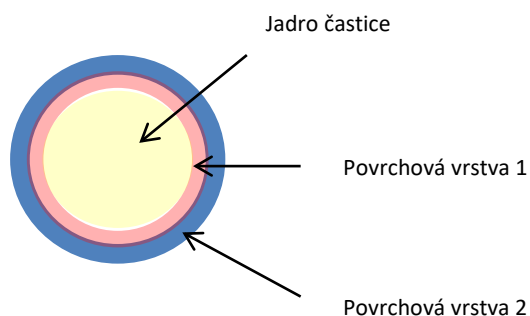
Obrázok 2: Schéma orgánosilánového činidla na povrchovú úpravu $\text{XR}-\text{Si}(\text{OR}')_3$ a chemickej štruktúry, ktorú činidlo vytvorí na povrchu častice po povrchovej úprave.

Alkoxysilánové skupiny $-\text{Si}(\text{OR}')_3$ reagujú hydrolýzou a kondenzáciou s povrchovými hydroxylovými skupinami a vytvoria kovalentnú väzbu medzi funkčnými polysiloxánmi a povrchom. Je potrebné pripomenúť, že chemické zloženie činidla a upravovaného povrchu je odlišné. $\text{X}-\text{R}-\text{Si}(\text{OR}')_3$ je organosilánová molekula, kde X = nehydrolyzovateľná organická skupina, napr. vinyl, OR' = hydrolyzovateľná skupina, napr. alkoxy skupina, ktorá môže reagovať s rôznymi formami hydroxylových skupín. R je oddeľovací prvok, ktorým môže byť napríklad lineárny alkylový reťazec.

Viacnásobné/postupné povrchové úpravy

Ak sa na nanoštruktúre vykonajú postupné povrchové úpravy, môžu sa vytvoriť viacnásobné vrstvy (pozri obrázok 3), ktoré môžu byť úplne alebo čiastočne pokrývať povrch častice.

Keď sa vytvoria viacnásobné vrstvy, je nutné poskytnúť informácie o funkcionalizácii/úprave povrchov pre každú jednotlivú povrchovú vrstvu, ako je uvedené vyššie. Registrujúci musí preto poskytnúť identifikáciu každého činidla použitého pre každú postupnú povrchovú funkcionalizáciu/úpravu vrátane názvu IUPAC a CAS alebo EC čísla.



Obrázok 3: Idealizované schematické znázornenie nanoštruktúry, ktorej povrch sa zmenil postupnými povrchovými úpravami.

Registrujúci musí poskytnúť hmotnostný príspevok každého činidla na povrchovú úpravu a, ak je to možné, údaj o percentuálnej hodnote pokrytia povrchu častíc pre každú jednotlivú vrstvu.

Ak na povrchu častíc vznikne neúplné/nehomogénne pokrytie, registrujúcemu sa odporúča poskytnúť údaj (napr. v podobe schémy) o distribúcii a množstve jednotlivých zložiek povrchovej úpravy na povrchu častíc.

3.1.4. Povrchová plocha (merná povrchová plocha na jednotku objemu, merná povrchová plocha na jednotku hmotnosti alebo obidve)

V súlade s oddielom 2.4.5 prílohy VI k nariadeniu REACH sa pre nanoštruktúry látky vyžadujú informácie o povrchovej ploche (mernej povrchovej ploche na jednotku objemu, mernej povrchovej ploche na jednotku hmotnosti alebo obidve).

Povrchová plocha materiálu môže byť aj užitočná metrika pri rozhodovaní o tom, či materiál častice spĺňa vymedzenie pojmu nanomateriál. V súlade so súčasným odporúčaním ES, ktoré sa týka vymedzenia pojmu nanomateriál, sú materiály s mernou povrchovou plochou na jednotku objemu $> 60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ nanomateriály, pričom materiály s mernou povrchovou plochou na jednotku objemu $< 60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ sa považujú za nanomateriály vtedy, ak granulometrické zloženie na základe podielu spĺňa kritériá vymedzenia pojmu. Na aplikáciu tohto kritéria VSSA môže mať vplyv niekoľko faktorov, ako je tvar častice, pórovitosť a agregácia [30]. Ďalšie informácie o úlohe, ako aj o problémoch použitia povrchovej plochy na stanovenie, či je materiál nanomateriál, sa nachádzajú v správe Spoločného výskumného centra s názvom „Prehľad pojmov a termínov používaných vo vymedzení pojmu nanomateriál Európskej komisie“ [8], ako aj v príručke metód NanoDefine [10].

3.1.4.1. Odlíšenie jednej nanoštruktúry od druhej

V prípade nanoštruktúr predstavuje merná povrchová plocha jednu z charakterizačných parametrov požadovaných nariadením. Každá nanoštruktúra bude mať mernú povrchovú plochu s variabilitou v závislosti od šarže. Akákoľvek variabilita mernej povrchovej plochy mimo rámca variability v závislosti od šarže vytvára inú nanoštruktúru. Variabilita v závislosti od šarže sa odzrkadľuje v rozsahu hodnôt, ktoré treba uviesť, ako sa opisuje v oddiele 3.1.4.3.

Keďže merná povrchová plocha v zásade súvisí s veľkosťou častíc (menšie častice majú vo všeobecnosti pomerne väčšiu povrchovú plochu a naopak, pričom všetky ostatné faktory vrátane tvaru a pórovitosti sú rovnaké), veľkosť častíc a merná povrchová plocha akejkolvek konkrétnej nanoštruktúry sú navzájom prepojené. Keďže zámerné zmeny v granulometrickom zložení majú za následok nové nanoštruktúry (ako je uvedené v oddiele o granulometrickom zložení), vo väčšine prípadov to bude sprevádzané zmenami v granulometrickom zložení (novej) nanoštruktúry.

3.1.4.2. Požiadavky na metódu merania alebo výpočtu

Povrchová plocha je meraná ako celkový povrch látky vrátane vnútorného aj vonkajšieho povrchu látky. Táto informácia môže predstavovať celkovú povrchovú plochu nanoštruktúry na jednotku hmotnosti (merná povrchová plocha na jednotku hmotnosti, v jednotkách m^2/g) alebo prípadne povrchová plocha nanoštruktúry na jednotku objemu (merná povrchová plocha na jednotku objemu, v jednotkách m^2/cm^3).

Merná povrchová plocha nanoštruktúry sa zvyčajne meria adsorpciou plynu s použitím Brunauerovej-Emmettovej-Tellerovej (BET) izotermy. V tejto technike sa inertný plyn, obvykle dusík, používa ako adsorbát. Treba pripomenúť, že identita adsorbovaného plynu použitého pri meraní môže mať vplyv na získané výsledky. Meranie mernej povrchovej plochy na jednotku objemu s použitím BET si vyžaduje informácie o hustote danej látky.

Základom tejto metódy je meranie adsorbátu, ktorý je adsorbovaný na povrchu materiálu ako monovrstva. Touto technikou sa meria množstvo adsorbovaného plynu ako funkcie tlaku pri súčasnom udržiavaní konštantnej teploty a toto adsorbované množstvo sa zaznamená v závislosti od relatívneho tlaku s cieľom získať adsorpčnú izotermu. Adsorpčná izoterma sa potom použije na výpočet plochy monovrstvy ekvivalentnej s množstvom adsorbovaného plynu použitím BET rovnice. Metóda ISO 9277:2010 normy ISO [31] poskytuje štandardizovanú metódu na stanovenie mernej povrchovej plochy pevných látok pomocou adsorpcie plynu BET⁷. BET metóda sa však nedá použiť na všetky materiály a vyššie uvedená norma ISO sa uplatňuje len na adsorpčné izotermy typu II a typu IV. V prílohe C normy ISO je uvedená stratégia na stanovenie mernej povrchovej plochy materiálov s izotermou typu I. Ďalšie informácie týkajúce sa použitia fyzikálnej sorpcie plynov na hodnotenie povrchovej plochy sa nachádzajú v príslušnej technickej správe IUPAC. [32] Meranie mernej povrchovej plochy sa môže vykonať pomocou iných metód ako je adsorpcia plynu, čo môže byť potrebné v niektorých prípadoch (napr. v prípade suspenzií).

Výpočet mernej povrchovej plochy na jednotku objemu s použitím BET metódy si vyžaduje informácie o hustote danej látky. Informácie o **relatívnej** hustote patria medzi požadované informácie podľa oddielu 7.4 prílohy VII k nariadeniu REACH a podrobné informácie o spôsobe merania a oznamovania relatívnej hustoty sa nachádzajú v príslušnom usmernení agentúry ECHA [33]. Je však nutné zohľadniť niektoré dôležité rozdiely s cieľom odvodiť správnu hodnotu pre mernú povrchovú plochu na jednotku objemu.

- Pojem hustota, ako aj relatívna hustota sa môže týkať rôznych hodnôt/pojmov. Relatívna hustota predstavuje hustotu látky voči hustote vody a táto hodnota je bezrozmerná (pozri kapitolu R.7a usmernenia k požiadavkám na informácie a hodnoteniu chemickej bezpečnosti) [33]. Na uvedenie relatívnej hustoty sú však potrebné informácie o skutočnej hustote. Hustota sa ďalej môže často týkať rôznych hodnôt vrátane objemovej hustoty, hustoty po strasení a skeletálnej hustoty.

Meranie týchto rôznych hodnôt sa vykonáva pomocou rôznych metód. Na výpočet mernej povrchovej plochy na jednotku objemu sú potrebné informácie o **skeletálnej hustote**, keďže informácie o objemovej hustote alebo hustote po strasení sú nevhodné na účely výpočtu mernej povrchovej plochy na jednotku objemu. Hustota je podiel hmotnosti m a objemu V . Skeletálna hustota sa získa vtedy, keď sa pri meraní objemu vylúči meranie prázdneho priestoru medzi časticami a pórovitého priestoru v častici. Skeletálna hustota sa obvykle meria pomocou plynovej pyknometrie (napr. metódou ISO 12154:2014 normy ISO). Súčasný návrh usmernenia OECD k testovaniu, ktoré sa týka merania povrchovej plochy s použitím BET metódy, poskytuje ďalšie informácie o vhodnom meraní hustoty na účely prevodu mernej povrchovej plochy na jednotku hmotnosti na mernú povrchovú plochu na jednotku objemu.

3.1.4.3. Oznamovanie v dokumentácii

Pri uvádzaní informácií o jednotlivých nanoštruktúrach musia registrujúci uviesť tieto údaje pre každú nanoštruktúru:

- mernú povrchovú plochu nanoštruktúry (buď na jednotku hmotnosti, objemu alebo obidve),
- rozsah hodnôt pre jednotlivé nanoštruktúry, ktorý odzrkadľuje variabilitu v závislosti od šarže,
- opis metódy použitej na stanovenie povrchovej plochy,
- pri uvádzaní mernej povrchovej plochy na jednotku objemu odvodenej z BET meraní

⁷ Podľa správy Spoločného výskumného centra [9] musí byť nanomateriál pevný materiál obsahujúci častice (alebo pozostávajúci z častíc).

musí registrujúci predložiť aj informácie o skeletálnej hustote, ktorá je potrebná na stanovenie mernej povrchovej plochy na jednotku objemu.

4. Súborny nanoštruktúr

Podľa prílohy VI k nariadeniu REACH: „*Súbor podobných nanoštruktúr*“ je skupina nanoštruktúr charakterizovaná v súlade s oddielom 2.4, v ktorej jasne vymedzené hranice parametrov jednotlivých nanoštruktúr v súbore uvedených v bodoch 2.4.2 až 2.4.5 ešte stále umožňujú usudzovať, že posúdenie nebezpečnosti, posúdenie expozície a hodnotenie rizík týchto nanoštruktúr možno vykonať spoločne. Na preukázanie, že odchýlka v rámci týchto hraníc nemá vplyv na posúdenie nebezpečnosti, posúdenie expozície a hodnotenie rizík podobných nanoštruktúr v súbore, sa musí predložiť odôvodnenie. Nanoštruktúra môže patriť len do jedného súboru podobných nanoštruktúr.

Registrujúci preto môže (môžu) identifikovať a charakterizovať nanoštruktúry vo forme „súborov podobných nanoštruktúr“ za týchto jednoznačných podmienok:

- 1) Je nutné jasne vymedziť hranice parametrov uvedených v bodoch 2.4.2 až 2.4.5. V tomto prípade nastanú odchýlky zo zlúčenia informácií o rôznych nanoštruktúrach (t. j. parametre, ako je tvar, granulometrické zloženie, povrchová úprava, povrchová plocha, sú odlišné, ďalšie informácie o situáciách, ktoré vytvárajú odlišné nanoštruktúry, sú uvedené v oddiele 3).
- 2) Musí sa predložiť odôvodnenie:
 - Prečo možno vykonať posudzovanie nebezpečnosti spoločne, t. j. prečo je profil nebezpečnosti všetkých nanoštruktúr v súbore rovnaký. Určitá malá variabilita je povolená, pokiaľ je posudzovanie nebezpečnosti konzervatívne a je možné dosiahnuť jednotný záver týkajúci sa nebezpečnosti pre celý súbor. Napríklad pri zohľadnení granulometrického zloženia: na postupné zmeny v nebezpečnosti pri znižovaní veľkosti častíc sa môže vzťahovať ten istý súbor. Toto je možné odôvodniť primeraným výberom testovacieho materiálu.

Treba pripomenúť, že sa to týka všetkých poskytnutých informácií podľa príloh VII – X. Predložené informácie musia byť reprezentatívne pre každú nanoštruktúru zahrnutú do súboru. Zahŕňa to informácie podľa nových sledovaných parametrov špecifických pre nanoštruktúry, ako je príloha VII, bod 7.14.a Prašnosť.

Vývoj súboru nanoštruktúr nesmie nahrádzať vývoj použitia krížového prístupu medzi nanoštruktúrami. Ak registrujúci môže preukázať, že posudzovanie nebezpečnosti je platné pre niekoľko nanoštruktúr na základe odôvodnenia, ktoré sa uplatňuje genericky na všetky sledované parametre, môže vytvoriť súbor. Ak sa však registrujúci musí spoliehať na určitú hypotézu pre rôzne sledované parametre, musí uviesť nanoštruktúry osobitne.

To však nevyhnutne neznamená, že registrujúci musí vytvoriť rôzne súborny údajov pre jednotlivú nanoštruktúru. Namiesto toho sa to môže vyriešiť prostredníctvom prevzatých údajov medzi týmito nanoštruktúrami v súlade s oddielom 1.5 prílohy XI k nariadeniu REACH.

Odôvodnenie sa má vždy doplniť podpornými údajmi a môže zahŕňať návrhy na testovanie na podporu hypotézy.

- Prečo možno posúdenie expozície a hodnotenie rizík pre súbor nanoštruktúr vykonať spoločne. Ak sa dá v praxi použiť pre súbor rovnaký profil nebezpečnosti a dosiahnuť

spoločný záver o posúdení expozície, hodnotenie rizík má pokrývať aj tento súbor.

Posúdenie nebezpečnosti nanoštruktúr a posúdenie expozície slúžia ako základ hodnotenia rizík. *Nižšie uvedené vývoje sa zameriavajú na podmienky, za ktorých možno posudzovanie nebezpečnosti nanoštruktúr v súbore vykonať spoločne.*

Pokiaľ ide o posudzovanie expozície pre nanoštruktúry alebo súbory nanoštruktúr: nie je potrebné vytvoriť odlišné nanoštruktúry alebo súbory len z toho dôvodu, že jednotlivé nanoštruktúry majú odlišné použitia. Je však potrebné, aby súbor nanoštruktúr poskytoval podrobné údaje v úplnom zozname použití (a zodpovedajúcich prispievajúcich činností) pre všetky jednotlivé nanoštruktúry. V prípade potreby je nutné posúdiť identifikované použitia a preukázať ich bezpečnosť. Takéto posúdenie sa musí týkať všetkých nanoštruktúr, dokonca aj keď konkrétna nanoštruktúra nemá (ešte) v praxi konkrétne použitie.

S cieľom uľahčiť vytvorenie súboru nanoštruktúr sú v tomto usmernení uvedené zásady pre každý parameter, ktoré objasňujú hranice súboru nanoštruktúr. Tieto zásady vysvetľujú, kedy môžu rozdiely v charakterizačných parametroch v bodoch 2.4.2 až 2.4.5 v prílohe VI vyvolať potrebu vytvoriť odlišný súbor nanoštruktúr. V usmernení sú tiež uvedené odporúčania týkajúce sa informácií určených na predloženie na odôvodnenie každého súboru nanoštruktúr.

Rovnakým spôsobom ako v prípade identifikácie nanoštruktúr (pozri oddiel 3) sú v záujme jasnosti uvedené vysvetlenia týkajúce sa spôsobu vytvorenia súboru nanoštruktúr pre jednotlivý parameter. Pri tvorbe súboru je však nutné zohľadniť variabilitu všetkých charakterizačných parametrov uvedených v bodoch 2.4.2 až 2.4.5 v prílohe VI spolu s chemickým zložením.

Ak registrujúci vytvorí súbor nanoštruktúr, uvedené informácie sa musia uplatňovať na celý súbor. Zásady oznamovania uvedené v oddiele 3 pre jednotlivé nanoštruktúry sa majú uplatňovať na uvádzanie charakteristík nanoštruktúr vymedzujúcich hranice súboru.

Nanoštruktúra môže patriť len do jedného súboru nanoštruktúr.

4.1. Granulometrické zloženie a podiel základných častíc

4.1.1. Zásady týkajúce sa hraníc súborov nanoštruktúr

Ak existujúce vedecké poznatky preukazujú, že v prípade určitej látky je prahová veľkosť častíc v rozsahu od 1 do 100 nm, čo má konkrétny vplyv na častice s veľkosťou nižšou/vyššou ako táto veľkosť, registrujúci musí vymedziť dva odlišné súbory nanoštruktúr. Ak určitá nanoštruktúra obsahuje častice s veľkosťou menšou a väčšou ako prahová hodnota, registrujúci môže na základe odôvodnenia zvážiť, kam má nanoštruktúru priradiť (napr. začlenenie takejto nanoštruktúry do súboru na základe úvah o najhoršom scenári). Prahová veľkosť je závislá od látky a vplyv na niektoré vlastnosti môže byť v každom konkrétnom prípade viac alebo menej výrazný. Prahový účinok v závislosti od veľkosti častíc môže súvisieť s kvantovým ohraničením alebo s inými vlastnosťami ovplyvňujúcimi nebezpečnosť (napr. tuhosť). Registrujúci musí na základe dostupných informácií posúdiť, či existuje prahový účinok v prípade nanoštruktúr zahrnutých do súboru. Registrujúci musí zahrnúť toto posúdenie do odôvodnenia.

Vzhľadom na vplyv veľkosti častíc na vlastnosti látky, a to vrátane nebezpečnosti látky, musí registrujúci pri vytváraní akýchkoľvek súborov zohľadniť vplyv granulometrického zloženia. Registrujúci musí odôvodniť, prečo granulometrické zloženie rôznych nanoštruktúr zahrnutých do súboru nezmení posúdenie nebezpečnosti, posúdenie expozície a hodnotenie rizík týchto nanoštruktúr. Odôvodnenie registrujúceho sa musí zaoberať minimálne týmito otázkami:

- Aký vplyv má veľkosť častíc rôznych nanoštruktúr na rýchlosť rozpúšťania a rozpustnosť prvkov súboru?
- Aký vplyv má veľkosť častíc rôznych nanoštruktúr v súbore na toxikokinetické správanie, ako aj na osud a (biologickú) dostupnosť prvkov súboru?
- Aký vplyv má veľkosť častíc rôznych nanoštruktúr v súbore na (eko)toxicitu prvkov súboru? Existuje priamy vzťah medzi veľkosťou častíc a (eko)toxicitou?

4.1.2. Oznamovanie v dokumentácii

Registrujúci, ktorý oznamuje súbor nanoštruktúr, musí minimálne a v súlade s požiadavkami uvedenými v oddiele 3.1.1.2.1 pre jednu nanoštruktúru uviesť granulometrické zloženie a podiel základných častíc nanoštruktúr zahrnutých do súboru s najmenšou a najväčšou hodnotou d_{10} , d_{50} , a d_{90} . Registrujúci musí tiež uviesť hranice pre súbor nanoštruktúr vymedzených najmenšou hodnotou d_{10} a najväčšou hodnotou d_{90} .

Registrujúci musí predložiť odôvodnenie, ktoré preukazuje, že nebezpečnosť nanoštruktúr zahrnutých do súboru možno posudzovať spoločne. Na základe zásad o hraniciach uvedených vyššie je nutné predložiť odôvodnenie, ktoré preukazuje, že nebezpečnosť nanoštruktúr zahrnutých do súboru možno posudzovať spoločne. Registrujúci musí tiež predložiť primeraný a spoľahlivý vedecký dôkaz, z ktorého odôvodnenie vychádza.

4.2. Tvar, pomer strán a iné morfológické charakteristiky

4.2.1. Tvar vrátane pomeru strán a informácie o stavebnej štruktúre

4.2.1.1. Zásady týkajúce sa hraníc súborov nanoštruktúr

Tvar častíc môže ovplyvniť mechanizmus interakcie nanoštruktúry s bunkou (napríklad tvar je dôležitým faktorom, ktorý určuje internalizáciu nanočastíc) [34] a môže ovplyvniť kinetiku ukladania a absorpciu v tele [35]. Tvar častíc môže ovplyvniť napríklad ukladanie nanomateriálov v pľúcach pri vdychovaní [35].

Vzhľadom na vplyv, ktorý môže mať veľkosť častíc na (eko)toxikologické vlastnosti nanoštruktúr, pri vytváraní súborov nanoštruktúr je vždy nutné zohľadniť rozdiely v tvare častíc. Ak nanoštruktúry registrovanej látky patria do odlišných kategórií tvarov (gulôčkové, predĺžené, doštičky alebo multimodálne tvary, ako je uvedené v oddiele 3.1.2.1.3), tieto nanoštruktúry nesmú byť a priori súčasťou rovnakého súboru nanoštruktúr. Registrujúci môže zväžiť zahrnutie nanoštruktúr do rovnakého súboru (napr. gulôčkové a predĺžené), ak neexistujú výrazné rozdiely v pomere strán (napr. nanoštruktúry s pomerom strán 3:1 a nanoštruktúry s pomerom strán 4:1), musí však predložiť odôvodnenie.

Gulôčkové nanoštruktúry

Nanoštruktúry s časticami s rôznymi tvarmi patriace do kategórie gulôčkových častíc (napr. guľovité a ihlanové nanoštruktúry) môžu, ale nemusia mať odlišný profil nebezpečnosti. Osobitné oznamovanie v rôznych súboroch môže byť nevyhnutné, ak vedecké publikácie/(eko)toxikologické testy naznačujú, že rozdiel v tvare častíc vedie k rozdielu v (eko)toxikologickom profile. Preto ak sa registrujúci rozhodne uviesť v rovnakom súbore nanoštruktúry s časticami s rôznymi tvarmi patriacimi do kategórie gulôčkových častíc, musí odôvodniť, prečo rozdiely v tvare nemajú vplyv na profil nebezpečnosti rôznych nanoštruktúr. Napríklad to možno preukázať predložením podpornej literatúry, ktorá dokazuje, že rozdiel v tvare nanoštruktúry nemá vplyv na profil nebezpečnosti alebo nasledujúce kritériá z dostupných rámcov o zoskupovaní, pozri napríklad rámec, ktorý vypracovalo centrum ECETOC a ktorý sa môže aplikovať na inhalačnú toxicitu [36].

Doštičky

Konkrétny tvar (platničky, disky atď.) a hrúbka, ako aj bočné rozmery doštičiek sa môžu líšiť. Registrujúci musí odôvodniť, ako tieto parametre ovplyvnia (eko)toxikologický profil rôznych nanoštruktúr. Ak sú rôzne nanoštruktúry uvádzané spolu, registrujúci musí odôvodniť, prečo odchýlky neovplyvňujú profil nebezpečnosti.

Predĺžené nanoštruktúry

Nanoštruktúry s časticami s rôznymi tvarmi (napr. nanorúrky, nanovlákná, nanotyčinky), ktoré patria do kategórie predĺžených častíc, môžu mať odlišné vlastnosti a odlišný profil nebezpečnosti. V zásade sa nezačleňujú do rovnakého súboru.

Navyše v prípade predĺžených častíc a najmä v prípade častíc s vysokým pomerom strán môžu mať odlišné parametre vplyv na ich (eko)toxicitu. Registrujúci musí najprv zvážiť odchýlku v šírke (t. j. prierezový priemer).

Šírka spolu s dĺžkou sa považujú za kritický parameter, ktorý možno použiť ako indikáciu tuhosti týchto nanoštruktúr. Hľadisko tuhosti je preto spojené s požiadavkou na granulometrické zloženie v bode 2.4.2 prílohy VI k nariadeniu REACH a registrujúci musí odôvodniť, ako odchýlka v šírke častíc rôznych foriem ovplyvní tuhosť častíc a následne (eko)toxikologický profil odlišných nanoštruktúr. Ak existuje variabilita v šírke častíc tvoriacich nanoštruktúry, ktoré sú zahrnuté do súboru, registrujúci musí poskytnúť odôvodnenie, ktoré preukazuje, že táto odchýlka nemá vplyv na spoločné posudzovanie nebezpečnosti týchto nanoštruktúr.

Registrujúci musí pri vytváraní súboru nanoštruktúr zohľadniť aj odchýlky v dĺžke a pomere strán predĺžených častíc. Ak existuje odchýlka v dĺžke a/alebo pomere strán častíc nanoštruktúr, ktoré sú zahrnuté do súboru, registrujúci musí poskytnúť odôvodnenie, ktoré preukazuje, že táto odchýlka nemá vplyv na spoločné posúdenie nebezpečnosti týchto nanoštruktúr.

Registrujúci sa musí preto rozhodnúť, či vytvorí dodatočné súbory na základe týchto dodatočných parametrov, a odôvodniť výbery vykonané v registračnej dokumentácii. V prípadoch, keď sú známe prahové hodnoty dĺžky (napr. z literatúry alebo z testov) na vyvolanie odlišného správania, napr. sú spojené s karcinogénnym potenciálom typickým pre vláknité materiály, registrujúci musí pri vytváraní súboru zohľadniť tieto prahové hodnoty. To znamená, že ak sa predpokladá odlišná nebezpečnosť, keď je dĺžka väčšia než napr. 15 μm , a niektoré nanoštruktúry majú dĺžku väčšiu a iné menšiu ako 15 μm , je nutné vytvoriť dva odlišné súbory. Ak určitá nanoštruktúra obsahuje častice s hodnotami dĺžky menšími a väčšími ako prahová hodnota, registrujúci môže na základe odôvodnenia zvážiť, kam má nanoštruktúru priradiť (napr. začlenenie takejto nanoštruktúry do súboru na základe úvah o najhoršom scenári).

Multimodálne tvary

V situácii, keď nanoštruktúra pozostáva z častíc s tvarmi, ktoré patria do odlišných kategórií tvarov (napr. guľôčok a drôtov), táto nanoštruktúra sa má zásadne uviesť samostatne (t. j. má byť vymedzený nový súbor). Registrujúci môže stále zvážiť zahrnutie takejto nanoštruktúry do súboru, keď častice druhých nanoštruktúr patria do jednej z týchto kategórií tvarov, ale toto rozhodnutie musí byť odôvodnené a založené na vyššie uvedených dôvodoch pre príslušné tvary.

Napríklad môže byť známe, že forma s časticami s vysokým pomerom strán má vyššiu

(eko)toxickosť než nanoštruktúra s časticami s inými tvarmi, a preto nanoštruktúra s časticami s inými tvarmi môže byť zahrnutá do súboru nanoštruktúr s časticami s vysokým pomerom strán na základe odôvodnenia prostredníctvom najhoršieho scenára. Treba však zdôrazniť, že toto odôvodnenie má zahŕňať všetky jednotlivé sledované parametre, t. j. registrujúci má byť schopný odôvodniť, že konkrétny tvar má nižšiu (eko)toxickosť pre všetky sledované parametre.

4.2.1.2. Oznamovanie v dokumentácii

Pri uvádzaní súboru nanoštruktúr musí registrujúci vždy poskytnúť:

- kategóriu tvarov súboru (napr. guľôčkové),
- zoznam konkrétnych tvarov zahrnutých do určitého súboru (napr. guľovité, kockové, ihlanové),
- rozsah počtu stien alebo vrstiev pre častice so stavebnou štruktúrou (napr. nanorúrky, fulerény). Rozsah musí odzrkadľovať odchýlku medzi nanoštruktúrami, ktoré sú súčasťou súboru,
- obrázok elektrónovej mikroskopie pre každú nanoštruktúru s odlišným tvarom zahrnutú do súboru (t. j. jeden pre guľovitú a jeden pre kockovú) alebo pre každú nanoštruktúru s odlišnou kombináciou rôznych tvarov. Prakticky to znamená, že ak súbor zahŕňa dve nanoštruktúry pozostávajúce zo 100 % guľovitých častíc, dve nanoštruktúry pozostávajúce zo 100 % kockových častíc a tri nanoštruktúry s rôznymi koncentraciami kockových aj guľovitých častíc, je nutné poskytnúť celkovo tri obrázky elektrónovej mikroskopie (jeden pre 100 % guľovité, jeden pre 100 % kockové a reprezentatívny obrázok pre nanoštruktúry s guľovitou/kockovou kombináciou tvarov).

Okrem vyššie uvedeného:

V prípade súboru **predĺžených nanoštruktúr** musí registrujúci poskytnúť:

- rozsah pomerov strán rôznych nanoštruktúr zahrnutých do súboru,
- maximálnu a minimálnu dĺžku nanoštruktúr, ktoré sú súčasťou súboru,
- v prípade potreby (napr. ak je tuhosť súčasťou odôvodnenia) údaj o tuhosti nanoštruktúr, ktoré sú súčasťou súboru (napr. na základe prierezových priemerov/šírok).

V prípade nanoštruktúr pozostávajúcich z **doštičiek** musí registrujúci poskytnúť:

- rozsah pomerov strán rôznych nanoštruktúr zahrnutých do súboru,
- hranice súboru, pokiaľ ide o bočné rozmery (t. j. dva pravouhlé rozmery iné ako hrúbka): maximálnu a minimálnu hodnotu bočných rozmerov nanoštruktúr, ktoré sú súčasťou súboru,
- v prípade potreby (napr. ak je tuhosť súčasťou odôvodnenia) údaj o tuhosti nanoštruktúr, ktoré sú súčasťou súboru.

V prípade **súboru zahŕňajúceho nanoštruktúry, ktoré pozostávajú z častíc s rôznymi tvarmi, ktoré patria do tej istej kategórie tvarov**, registrujúci musí uviesť:

- kategóriu tvarov nanoštruktúr zahrnutých do súboru (napr. guľôčkové),
- rozsah (na základe podielu %) tvarov zahrnutých do súboru (napr. súbor zahŕňa nanoštruktúry, ktoré pozostávajú z 20 – 40 % guľovitých a 80 – 60 % kockových častíc),
- rozsah veľkosti častíc podľa kategórií tvarov.

V prípade **súboru zahŕňajúceho nanoštruktúry, ktoré pozostávajú z častíc s rôznymi tvarmi, ktoré patria do rôznych kategórií tvarov (multimodálne tvary)**, registrujúci musí uviesť:

- kategórie tvarov rôznych nanoštruktúr, ktoré sú súčasťou súboru,
- rozsah (na základe podielu %) tvarov zahrnutých do súboru (napr. súbor zahŕňa nanoštruktúry, ktoré pozostávajú z 20 – 40 % guľovitých častíc a 80 – 60 % platničiek),
- rozsahy veľkosti častíc podľa kategórií tvarov.

Na základe zásad o hraniciach uvedených vyššie je nutné predložiť odôvodnenie, ktoré preukazuje, že nebezpečnosť nanoštruktúr zahrnutých do súboru možno posudzovať spoločne. Registrujúci musí tiež predložiť primeraný a spoľahlivý vedecký dôkaz, z ktorého odôvodnenie vychádza.

4.2.2. Kryštalickosť

4.2.2.1. Zásady týkajúce sa hraníc súborov nanoštruktúr

Kryštalickosť môže mať vplyv na správanie a (eko)toxicitu nanoštruktúr. Amorfne a kryštalické formy (napr. amorfny verzus kryštalický oxid kremičitý) môžu mať odlišný profil nebezpečnosti a to isté sa môže vzťahovať na rôzne kryštalové štruktúry rovnakej látky.

Úplne amorfne a úplne kryštalické nanoštruktúry preto nesmú byť a priori súčasťou rovnakého súboru nanoštruktúr.

Takisto nanoštruktúry s odlišnou kryštalovou štruktúrou (napr. rutilová a anatasová nanoštruktúra) nesmú byť a priori súčasťou rovnakého súboru nanoštruktúr.

Nanoštruktúry s odlišnou kryštalickou štruktúrou by sa mohli na základe odôvodnenia zoskupiť do rovnakého súboru. Napríklad, ak existujúce vedecké poznatky nedokazujú žiadne rozdiely v nebezpečnosti pre dve štruktúry, alebo ak sú nanoštruktúry ľahko rozpustné v príslušných biologických a environmentálnych médiách.

Pokiaľ ide o nanoštruktúry zmiešanej kryštalickosti, možné sú tieto situácie:

1. Nanoštruktúra, ktorá pozostáva z amorfných častíc a častíc s jednou presnou kryštalovou štruktúrou (napr. 30 % (hmotn./hmotn.) amorfného TiO₂ a 70 % (hmotn./hmotn.) rutilu)
2. Nanoštruktúra, ktorá pozostáva z amorfných častíc a častíc s viac než jednou kryštalovou štruktúrou (napr. 20 % (hmotn./hmotn.) amorfného TiO₂, 30 % rutilu, 50 % (hmotn./hmotn.) anatasu)
3. Nanoštruktúra, ktorá pozostáva z častíc s dvoma alebo viac presnými kryštalovými štruktúrami (napr. 70 % (hmotn./hmotn.) rutilu, 30 % (hmotn./hmotn.) anatasu)

Počet kombinácií sa rýchlo zvyšuje, ak sú možné viac než dve kryštalické formy.

Všetky tieto rôzne nanoštruktúry sa musia uviesť oddelene od nanoštruktúr, ktoré sú výlučne kryštalické alebo výlučne amorfne, pokiaľ už o jednej kryštalovej štruktúre nie je známe, že je toxickéjšia, a preto je pri vytváraní súborov možné uvažovať o najhorších scenároch.

Je nutné zdôrazniť, že informácie o kryštalickosti získané prostredníctvom analýzy XRD vykonanej na nanoštruktúre (nanoštruktúrach) sa použijú aj v kombinácii s inými technikami (napr. ICP, TGA atď.) s cieľom odvodíť úplné chemické zloženie nanoštruktúry (nanoštruktúr) (rozsahy koncentrácií zložiek/nečistôt/prísad).

4.2.2.2. Oznamovanie v dokumentácii

Pri uvádzaní informácií o kryštalickosti súboru nanoštruktúr v dokumentácii musí registrujúci konkrétne poskytnúť:

v prípade **súboru, ktorý zahŕňa amorfné nanoštruktúry**:

- reprezentatívnu analýzu (napr. XRD) dokazujúcu amorfný charakter nanoštruktúry (nanoštruktúr) zahrnutej (zahrnutých) do súboru,
- opis použitej analytickej metódy (použitých analytických metód),
- jasný údaj, že súbor zahŕňa len amorfné nanoštruktúry,

v prípade **súboru, ktorý zahŕňa kryštalické nanoštruktúry s presnou kryštalovou štruktúrou**:

- názov zahrnutej konkrétnej kryštalovej štruktúry (napr. rutil),
- typický difrakčný model,
- opis použitej analytickej metódy (použitých analytických metód),
- jasný údaj, že súbor zahŕňa nanoštruktúry z častíc len s konkrétnou kryštalovou štruktúrou (napr. rutil),

v prípade **súboru, ktorý zahŕňa kryštalické nanoštruktúry, kde jednotlivé nanoštruktúry** pozostávajú z častíc **s viac než jednou odlišnou kryštalovou štruktúrou**:

- názvy a rozsahy (hmotn./hmotn. percento) rôznych kryštalových štruktúr zahrnutých do súboru (napr. 20 – 40 % (hmotn./hmotn.) kryštalovej štruktúry 1, 80 – 60 % (hmotn./hmotn.) kryštalovej štruktúry 2),
- typické difrakčné modely zaznamenané na nanoštruktúrach predstavujúcich hranice súboru,
- opis použitej analytickej metódy (použitých analytických metód),

v prípade súboru, ktorý zahŕňa **čiasťočne kryštalické nanoštruktúry**:

- rozsah (rozsahy) (hmotn./hmotn. percento) a názov odlišnej kryštalovej štruktúry (odlišných kryštalových štruktúr) a rozsah amorfného podielu (napr. 20 – 40 % (hmotn./hmotn.) rutil, 60 – 10 % (hmotn./hmotn.) anatas, 20 – 50 % (hmotn./hmotn.) amorfný oxid titaničitý) zahrnutých do súboru,
- typický difrakčný model zaznamenaný na nanoštruktúrach predstavujúci hranice súboru,
- opis použitej analytickej metódy (použitých analytických metód),

Na základe zásad o hraniciach uvedených vyššie je nutné predložiť odôvodnenie, ktoré preukazuje, že nebezpečnosť nanoštruktúr zahrnutých do súboru možno posudzovať spoločne. Registrujúci musí tiež predložiť primeraný a spoľahlivý vedecký dôkaz, z ktorého odôvodnenie vychádza.

4.3. Funkcionalizácia alebo úprava povrchov

4.3.1. Zásady týkajúce sa hraníc súborov nanoštruktúr

Vzhľadom na veľkú mernú povrchovú plochu nanomateriálov môže mať povrchová chemická štruktúra nanoštruktúry výrazný vplyv na jej vlastnosti ([37], [38], [39]).

Ak sa registrácia vzťahuje na povrchovo upravené aj povrchovo neupravené nanoštruktúry, povrchovo upravené a povrchovo neupravené nanoštruktúry nesmú byť a priori zahrnuté do jediného súboru nanoštruktúr. Registrujúci musí vytvoriť minimálne dva súbory nanoštruktúr –

jeden pre povrchovo neupravené nanoštruktúry a jeden pre povrchovo upravené nanoštruktúry (za predpokladu, že ostatné parametre ostanú rovnaké).

Akýkoľvek rozdiel v činidle (činidlách) použitom (použitých) na povrchovú úpravu a/alebo v reakčných podmienkach môže viesť k odlišnej povrchovej chemickej štruktúre výslednej nanoštruktúry. Následne môže výsledná odlišná povrchová chemická štruktúra viesť k nanoštruktúre s odlišným profilom nebezpečnosti.

Podobne, ak nanoštruktúra látky podlieha rôznym povrchovým úpravám, každá odlišná povrchová úprava musí viesť k uvedeniu osobitnej nanoštruktúry v oddiele 1.2 registračnej dokumentácie.

Registrujúci sa prípadne môže rozhodnúť, že zoskupí rôzne povrchovo upravené nanoštruktúry do jedného súboru podobných nanoštruktúr, len ak je splnená každá z týchto podmienok:

- 1) použité činidlá na povrchovú úpravu sú chemicky podobné (spoločné funkčné skupiny, podobný alkylový reťazec atď.);
- 2) povrchová chemická štruktúra vyplývajúca z úpravy je podobná, pokiaľ ide o konkrétne funkcie vytvorené na povrchu častíc a celkové zloženie povrchu častíc;
- 3) neočakáva sa žiadna významná variabilita v percentuálnej hodnote pokrytia povrchu častíc;
- 4) nie je rozdiel v (eko)toxícite činidla použitého na povrchovú úpravu a funkcionalizácia/úprava povrchov nemení toxikokinetické správanie.

Registrujúci musí v dokumentácii vysvetliť a odôvodniť, ako sú splnené všetky vyššie uvedené body pre nanoštruktúry s rôznymi povrchovými úpravami, ktoré sú súčasťou súboru.

Ak sa používajú postupné povrchové úpravy a vytvárajú sa viacnásobné vrstvy, je nutné pri vytváraní súboru nanoštruktúr zohľadniť rôzne poradie vrstiev a nielen charakter/zloženie poslednej (vonkajšej) vonkajšej vrstvy.

4.3.2. Oznamovanie v dokumentácii

Pri uvádzaní informácií o povrchovej chemickej štruktúre pre súbor nanoštruktúr musí registrujúci poskytnúť:

- zoznam všetkých činidiel použitých na povrchovú úpravu všetkých nanoštruktúr zahrnutých do súboru (t. j. zoznam názvov IUPAC, CAS a EC čísiel),
- opis bežného typu použitej reakcie/úpravy a funkcií dodaných chemickou úpravou (chemickými úpravami). Je možné poskytnúť schémy na vizuálny opis funkcionalizácie/úpravy nanoštruktúry (nanoštruktúr) zahrnutej do súboru,
- opis funkčných skupín vytvorených úpravou (úpravami) (napr. karboxylová skupina, aminoskupina, hydroxylová skupina),
- údaj o hornej a dolnej percentuálnej hodnote pokrytia povrchu častíc pre nanoštruktúry, ktoré sú súčasťou súboru, ako aj o relatívnom hmotnostnom príspevku a činidle na povrchovú úpravu, ktoré je s nimi spojené,
- reprezentatívne analytické údaje na stanovenie celkového zloženia nanoštruktúry (nanoštruktúr), ktoré sú súčasťou súboru, vrátane ich povrchovej úpravy a opis použitých analytických metód.

Na základe zásad o hraniciach uvedených vyššie je nutné predložiť odôvodnenie, ktoré preukazuje, že nebezpečnosť nanoštruktúr zahrnutých do súboru možno posudzovať spoločne. Registrujúci musí tiež predložiť primeraný a spoľahlivý vedecký dôkaz, z ktorého odôvodnenie

vychádza.

4.4. Povrchová plocha (merná povrchová plocha na jednotku objemu, merná povrchová plocha na jednotku hmotnosti alebo obidve) pre súbory nanoštruktúr

4.4.1. Zásady týkajúce sa hraníc súborov nanoštruktúr

Povrchová plocha nanoštruktúr môže mať vplyv na posudzovanie nebezpečnosti konkrétnej nanoštruktúry. Materiály s vyššou povrchovou plochou, pričom všetky ostatné hodnoty sú rovnaké, vykazujú vyššiu reaktivitu na povrchu nanoštruktúry⁸. To zasa môže mať vplyv na vlastnosti, ako je kinetika rozpúšťania, ako aj toxicita a ekotoxicita.

Vzhľadom na vplyv povrchovej plochy na iné vlastnosti látky, a to vrátane nebezpečnosti látky, musí registrujúci pri vytváraní akýchkoľvek súborov zohľadniť vplyv povrchovej plochy. Registrujúci musí odôvodniť, prečo rozsah merných povrchových plôch rôznych nanoštruktúr zahrnutých do súboru nezmení posudzovanie nebezpečnosti, posudzovanie expozície a hodnotenie rizík týchto nanoštruktúr. Odôvodnenie registrujúceho sa musí zaoberať minimálne týmito otázkami:

- Aký vplyv má povrchová plocha rôznych nanoštruktúr na rýchlosť rozpúšťania a rozpustnosť prvkov súboru?
- Aký vplyv má povrchová plocha rôznych nanoštruktúr v súbore na toxikokinetické správanie, ako aj na osud a (biologickú) dostupnosť prvkov súboru?
- Aký vplyv má povrchová plocha rôznych nanoštruktúr v súbore na (eko)toxicitu prvkov súboru? Existuje priamy vzťah medzi povrchovou plochou a (eko)toxicitou?

Ak je to potrebné na účely posudzovania nebezpečnosti, registrujúci majú vytvoriť osobitné súbory pre nanoštruktúry s vysokou povrchovou plochou a nízkou povrchovou plochou. Toto usmernenie neposkytuje žiadne konkrétne numerické hranice pre rozsahy povrchovej plochy v konkrétnom súbore. Dôvodom toho je, že v usmernení sa uznáva skutočnosť, že hranice budú závisieť od príslušného materiálu.

4.4.2. Oznamovanie v dokumentácii

Vzhľadom na to, že súbor nanoštruktúr môže zahŕňať nanoštruktúry s rôznymi mernými povrchovými plochami, a vzhľadom na to, že hranice konkrétneho súboru musia byť jasne špecifikované, registrujúci, ktorí vytvárajú súbor nanoštruktúr, musia uviesť rozsah merných povrchových plôch zahrnutých do konkrétneho súboru (**zahrnuté minimálne a maximálne** merné povrchové plochy). Keď registrujúci uvádza rozsah mernej povrchovej plochy na jednotku objemu súboru, ktorý je odvodený z BET meraní, musí tiež poskytnúť informácie o skeletálnej hustote látky podľa oddielu 1.2 IUCLID. Je nutné poskytnúť aj informácie o použitej metóde (použitých metódach) na meranie mernej povrchovej plochy (na jednotku objemu).

Na základe zásad o hraniciach uvedených vyššie je nutné predložiť odôvodnenie, ktoré preukazuje, že nebezpečnosť nanoštruktúr zahrnutých do súboru možno posudzovať spoločne. Registrujúci musí tiež predložiť primeraný a spoľahlivý vedecký dôkaz, z ktorého odôvodnenie vychádza.

⁸ Reaktivita sa môže normalizovať na jednotku povrchovej plochy. Reaktivita na jednotku povrchovej plochy môže zostať konštantná, keď je povrchová plocha zvýšená, hoci sa zvýši celková reaktivita.

5. Postup registrácie

Postup registrácie pre látku zahŕňajúcu nanoštruktúry je do veľkej miery podobný ako pri akýchkoľvek iných formách látky a je opísaný v Usmernení k registrácii [1]. Tento oddiel sa zameriava na vysvetlenie hlavných špecifik súvisiacich s registráciou látok, keď sú zahrnuté nanoštruktúry. Prehľad krokov špecifických pre nanoštruktúry v postupe registrácie je uvedený v oddiele 5.5.

Praktické pokyny na prípravu registračnej dokumentácie týkajúcej sa nanoštruktúr sú dostupné v príručkách *Ako pripraviť registračnú dokumentáciu a dokumentáciu PPORD* a *Ako pripraviť registračnú dokumentáciu týkajúcu sa nanoštruktúr*, ktoré sú dostupné na adrese: <http://echa.europa.eu/manuals>.

5.1. Požiadavky na informácie

Podľa nariadenia REACH sú výrobcovia a dovozcovia zodpovední za vytváranie údajov a získavanie informácií o látkach, ktoré vyrábajú alebo dovážajú; za použitie týchto informácií na posúdenie rizík vyplývajúcich z výroby a použitia látok; a za zabezpečenie kontroly rizík, ktoré tieto látky môžu predstavovať. Potom musia zdokumentovať všetky uvedené informácie v registračnej dokumentácii a predložiť ju agentúre ECHA.

Na základe zmeny príloh k nariadeniu REACH, ktoré sa týkajú nanoštruktúr látok, musí každý výrobca alebo dovozca nanoštruktúr látky osobitne uviesť každú zo svojich nanoštruktúr v registračnej dokumentácii príslušnej látky.

Preto má podľa oddielu 2.4 prílohy VI k nariadeniu REACH každý registrujúci povinnosť charakterizovať každú nanoštruktúru látky, ktorú vyrába/dováža, a uviesť tieto informácie vo svojej registračnej dokumentácii.

Ďalej sú pre každé hmotnostné pásmo v nariadení REACH vymedzené minimálne informácie o vnútorných vlastnostiach látky, ktoré registrujúci musí poskytnúť. Sú vysvetlené v oddiele 4.1.1 Usmernenia k registrácii [1]. Celkový objem všetkých foriem vyrábanej alebo dovážanej látky vrátane všetkých nanoštruktúr a nenanoštruktúr určuje uplatniteľné požiadavky na informácie pre registrovanú látku. Zmenami a doplneniami príloh k nariadeniu REACH sa zaviedli určité zmeny v požiadavkách na informácie o vnútorných vlastnostiach, keď je zahrnutá nanoštruktúra látky:

- Prílohy VII – XI k nariadeniu REACH obsahujú požiadavky na niektoré konkrétne informácie týkajúce sa nanoštruktúr (napr. o prašnosti) alebo úpravy existujúcich požiadaviek vo forme adaptačných možností.
- Informácie požadované článkami 10 a 12 nariadenia REACH (alebo článkami 17 a 18 pre izolované medziprodukty) a súvisiacimi prílohami sa musia poskytnúť osobitne pre každú nanoštruktúru alebo súbor nanoštruktúr. Inými slovami, pre každú nanoštruktúru alebo súbor nanoštruktúr sa musia poskytnúť špecifické informácie, aby sa splnila každá požiadavka na informácie v hmotnostnom pásme registrácie.
- Informácie o použitíach: informácie o výrobe a použitíach každej nanoštruktúry látky sa majú poskytnúť ako súčasť registračnej dokumentácie. V dokumentácii musí byť jasne uvedené, ktoré použitia zodpovedajú každej konkrétnej nanoštruktúre alebo súboru nanoštruktúr.
Registrácia môže zahŕňať „podporované následné použitie“ zodpovedajúce vytvoreniu nanoštruktúry z látky, ktorá nie je v nanoštruktúre, alebo úprave nanoštruktúry na inú nanoštruktúru. V tomto prípade musí opis „podporovaného následného použitia“ v registračnej dokumentácii obsahovať informácie o charakterizácii nanoštruktúry vyplývajúcej z tohto použitia stanovené v oddiele 2.4 prílohy VI, ako aj informácie

o (eko)toxícite potrebné pre túto nanoštruktúru, ako je uvedené vyššie.

Ďalšie informácie o procese zhromažďovania informácií a generovania údajov pre nanoštruktúry sú uvedené v prílohách k *Usmerneniu k požiadavkám na informácie a k hodnoteniu chemickej bezpečnosti*, ktoré sa nachádza na adrese:

<https://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-reach>.

5.1.1. Splnenie požiadaviek na informácie pre jednotlivé nanoštruktúry

Ako je uvedené v oddiele 5.1, požiadavky na informácie platné pre látku musia byť splnené samostatne pre každú konkrétnu nanoštruktúru alebo súbor nanoštruktúr. Preto musí registrujúci pri registráciách, ktoré sa vzťahujú na niekoľko nanoštruktúr, pre každú nanoštruktúru a pre každú požiadavku na informácie podľa príloh VII – X predložiť buď:

- (i) štúdiu vykonanú na príslušných nanoštruktúrach; alebo
- (ii) štúdiu vykonanú na inej forme látky spolu s odôvodnením špecifickým pre sledovaný parameter, pokiaľ ide o to, prečo sú tieto informácie primerané na posúdenie príslušnej nanoštruktúry; alebo
- (iii) príslušnú úpravu, ako sa predpokladá v prílohe XI k nariadeniu REACH alebo v stĺpci 2 príslušných príloh VII – X; alebo
- (iv) návrh na testovanie pre štúdiu vykonanú na príslušnej nanoštruktúre.

Registrujúci musia poskytnúť jasnú identifikáciu a charakterizáciu nanoštruktúry (nanoštruktúr) použitej (použitých) v štúdiách, aby splnili požiadavky na informácie. Ak dostupné informácie o identifikácii a charakterizácii testovanej nanoštruktúry (nanoštruktúr) nie sú dostatočné na preukázanie, že štúdiá sa týka príslušnej nanoštruktúry, musí sa vykonať alebo musí byť navrhnuté dodatočné testovanie tejto nanoštruktúry (v prípade štúdií zahŕňajúcich stavovce požadované podľa príloh IX a X).

Ak sa na splnenie požiadavky na informácie o nanoštruktúre látky použijú údaje vytvorené o látke bez nanoštruktúry, vždy sa musí poskytnúť odôvodnenie tohto prístupu preberania údajov v súlade s oddielom 1.5 prílohy XI. Podobne aj použitie údajov získaných o jednej nanoštruktúre látky na splnenie požiadavky na informácie o inej nanoštruktúre látky musí byť vždy odôvodnené v súlade s oddielom 1.5 prílohy XI. Ak je potrebné ďalšie testovanie, najprv sa musia zvážiť metódy bez použitia zvierat (in silico, in chemico a in vitro), aby sa splnili požiadavky. Ďalšie informácie o použití prístupu preberania údajov pre nanomateriály možno nájsť v prílohe R.6-1 k Usmerneniu agentúry ECHA: Odporúčania pre nanomateriály uplatniteľné na usmernenie o kvantitatívnom vzťahu štruktúry a aktivity (QSAR) a zoskupovaní chemických látok.

5.1.2. Splnenie požiadaviek na informácie pre súbory nanoštruktúr

Ako je vysvetlené v oddiele 4 tohto dokumentu, odchyľne od povinnosti predložiť informácie o charakterizácii a nebezpečnosti, ako aj informácie o posúdení expozície a hodnotení rizík pre každú jednotlivú nanoštruktúru, registrujúci môžu registrovať jednotlivé nanoštruktúry prostredníctvom súboru nanoštruktúr, ak sú splnené dve podmienky:

- (i) registrujúci špecifikuje (špecifikujú) jasne definované hranice pre súbor nanoštruktúr z hľadiska charakterizačných parametrov nanoštruktúr, ktoré sú súčasťou súboru;
- (ii) registrujúci odôvodní (odôvodnia), že posúdenie nebezpečnosti, posúdenie expozície a hodnotenie rizík nanoštruktúr možno vykonať spoločne.

Keď sa jednotlivé nanoštruktúry registrujú prostredníctvom súboru nanoštruktúr, požiadavky príloh VII – X možno splniť predložením jediného súboru údajov o nebezpečnosti, ktorý zahŕňa všetky nanoštruktúry zahrnuté v súbore. Podobne, požiadavka na vykonanie hodnotenia

chemickej bezpečnosti pre nanoštruktúry zahrnuté v súbore sa môže riešiť prostredníctvom hodnotenia chemickej bezpečnosti súboru nanoštruktúr.

5.1.2.1. Jasnú hranice súborov nanoštruktúr

Keďže súbor zahŕňa niekoľko nanoštruktúr, charakterizačné parametre uvedené v oddiele 2.4 prílohy VI musia byť opísané vo forme rozsahu odchýlky (napr. rozsah distribúcie veľkosti častíc) alebo ako informácie o jednej alebo niekoľkých vlastnostiach (napr. opis jedného alebo niekoľkých tvarov). Pre každý súbor nanoštruktúr sa musia uviesť informácie o všetkých charakterizačných parametroch uvedených v oddiele 2.4 prílohy VI. Tieto informácie sa musia uviesť v registračnej dokumentácii ako hraničné zloženie.

5.1.2.2. Odôvodnenie pre súbory nanoštruktúr

Ako je uvedené vyššie, každý súbor nanoštruktúr sa musí zakladať na konkrétnom odôvodnení, ktoré preukazuje, že posúdenie nebezpečnosti, posúdenie expozície a hodnotenie rizík nanoštruktúr v tomto súbore možno vykonať spoločne. Odôvodnenie sa musí vzťahovať na všetky príslušné požiadavky na informácie a musí byť vždy podložené podpornými údajmi. Presnejšie povedané, odôvodnenie musí spĺňať tieto podmienky:

- Odôvodnenie sa musí osobitne zaoberať všetkými charakteristickými prvkami uvedenými v oddiele 2.4 prílohy VI.
- Odôvodnenie musí byť podložené vedeckými dôkazmi preukazujúcimi, že požiadavky na informácie podľa príloh VII – X (fyzikálno-chemické vlastnosti, environmentálny osud, ekotoxikita a toxicita) nanoštruktúr, ktoré sú v rámci hraníc súboru nanoštruktúr, možno posudzovať spoločne. Pre každý charakteristický prvok musí odôvodnenie zhrnúť podporné údaje.
- Každý vedecký dôkaz, o ktorý sa odôvodnenie opiera, sa musí predložiť vo forme (podrobného) súhrnu štúdie.
- Pre každý charakteristický prvok musí odôvodnenie vysvetliť, ako vedecké dôkazy preukazujú, že všetky nanoštruktúry v súbore možno posudzovať spoločne. Toto vysvetlenie musí zahŕňať dôkaz, že nanoštruktúry použité na generovanie podporných údajov sú reprezentatívne pre všetky nanoštruktúry zahrnuté v hraniciach súboru.

5.1.2.3. Údaje podľa príloh VII – X pre súbory nanoštruktúr

Po vytvorení súboru nanoštruktúr a ich vedeckom odôvodnení sa musia vygenerovať a poskytnúť príslušné informácie podľa príloh VII – X pre súbor nanoštruktúr. Informácie, ktoré sa majú predložiť pre každú požiadavku na informácie pre súbor nanoštruktúr, sú rovnaké, ako je opísané v oddiele 5.1.1.

Registrácia niekoľkých nanoštruktúr prostredníctvom súboru podobných nanoštruktúr umožňuje predloženie jedného súboru údajov na splnenie všetkých požiadaviek na informácie v prílohách VII – X všetkých nanoštruktúr v súbore. Preto sa každá predložená štúdia musí vykonať na jednej z nanoštruktúr, na ktoré sa vzťahuje súbor nanoštruktúr. Registrujúci musia poskytnúť jasnú identifikáciu a úplnú charakteristiku nanoštruktúry (nanoštruktúr) použitej (použitých) v štúdiu.

Ak sa štúdia vykonaná na látke bez nanoštruktúry alebo na nanoštruktúre, ktorá nie je zahrnutá v súbore, použije na splnenie požiadavky na informácie platnej pre súbor nanoštruktúr, musí sa vždy poskytnúť odôvodnenie tohto prístupu preberania údajov v súlade s oddielom 1.5 prílohy XI. Ďalšie informácie o použití prístupu preberania údajov pre nanomateriály možno nájsť v prílohe R.6-1 k Usmerneniu agentúry ECHA: Odporúčania pre nanomateriály uplatniteľné na usmernenie o kvantitatívnom vzťahu štruktúry a aktivity (QSAR) a zoskupovaní chemických látok.

5.2. Spoločné predkladanie údajov

Bez ohľadu na to, či sa registrujúci rozhodnú predložiť informácie pre jednotlivé nanoštruktúry, súbory nanoštruktúr alebo kombináciu oboch, v nariadení REACH sa vyžaduje, aby všetci registrujúci tej istej látky predložili svoje registrácie v rámci toho istého spoločného predkladania a spolupracovali na svojej registračnej stratégii, aby sa predišlo zbytočnej duplicite testovania a znížili sa náklady.

Informácie požadované v prílohe VI vrátane charakterizácie nanoštruktúr musí každý registrujúci vždy predložiť samostatne vo svojej dokumentácii IUCLID. Informácie z príloh VII – X možno predložiť spoločne v dokumentácii hlavného registrujúceho v mene registrujúcich členov. Alternatívne môže tieto informácie predložiť každý registrujúci samostatne prostredníctvom mechanizmu opt-out (pozri tiež oddiel 5.2.3 tohto usmernenia). V každom prípade musí byť jasné, ktoré informácie sa týkajú ktorej nanoštruktúry alebo súboru nanoštruktúr.

Nasledujúce pododdiely zahŕňajú špecifiká registrácie látok zahŕňajúcich nanoštruktúry v rámci spoločného predkladania, ak sa to uskutočňuje vo forme jednotlivých nanoštruktúr a prostredníctvom súborov nanoštruktúr.

5.2.1. Registrácia jednotlivých nanoštruktúr v rámci spoločného predkladania

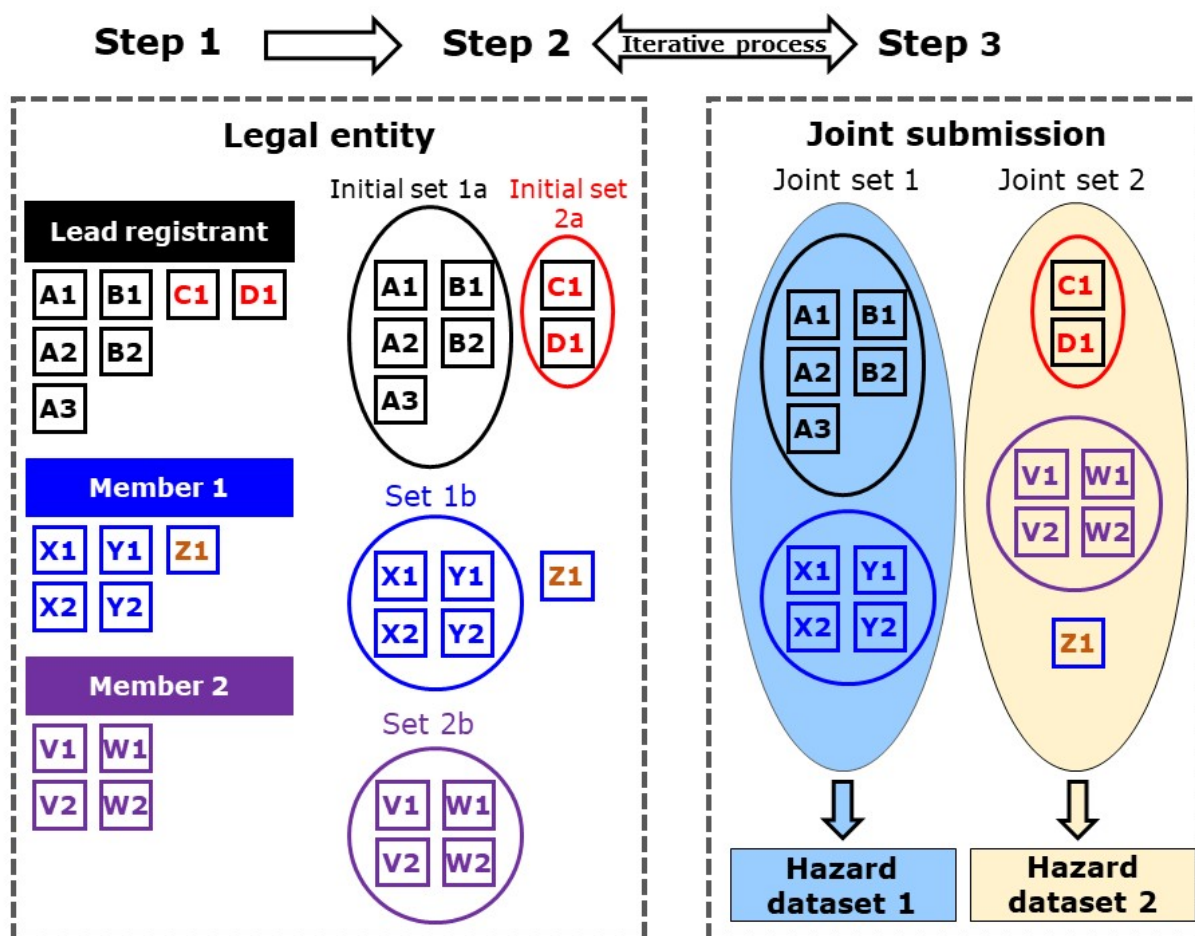
Pri registrácii jedinej nanoštruktúry nesmie existovať žiadna variabilita charakterizačných parametrov podľa prílohy VI pre túto nanoštruktúru, okrem variability medzi jednotlivými šaržami nanoštruktúry vyplývajúcej zo špecifického výrobného procesu, ako je definované v časti 3.1 tohto dokumentu. To znamená, že napríklad dve nanoštruktúry vyrobené dvoma rôznymi výrobnými procesmi nemožno považovať za rovnakú nanoštruktúru (pozri tiež oddiel 3.1 o definícii nanoštruktúry).

Ako je opísané v oddiele 3, rôzne výrobné procesy môžu viesť k takmer identickým charakteristickým prvkom. Tieto rôzne nanoštruktúry sa môžu zaregistrovať ako súčasť súboru nanoštruktúr. V týchto prípadoch bude vytvorenie súboru nanoštruktúr jednoduché, keďže odchýlky rôznych charakteristických prvkov budú malé (pozri oddiel 4). Čím menšie sú odchýlky, tým jednoduchšie je odôvodnenie zahrnutia rôznych nanoštruktúr do toho istého súboru.

Registrujúci môže (môžu) zväziť začlenenie všetkých týchto nanoštruktúr do jedného alebo niekoľkých súborov nanoštruktúr, ak spĺňajú podmienky opísané v oddiele 5.1.2 vyššie. V opačnom prípade je potrebné splniť požiadavky na informácie osobitne pre každú nanoštruktúru látky.

5.2.2. Registrácia súborov nanoštruktúr v rámci spoločného predkladania

Tento oddiel poskytuje prehľad o tom, ako definovať súbory nanoštruktúr v rámci spoločného predkladania a aké sú oznamovacie povinnosti spoluregistrujúcich. Podrobné informácie o spôsobe vykonávania tohto oznamovania v databáze IUCLID sú uvedené v príslušnej príručke IUCLID. Na obrázku 4 je prehľad procesu na identifikáciu nanoštruktúr a vymedzenie súborov nanoštruktúr.



Obrázok 4: Schematický prehľad krokov na identifikáciu nanoštruktúr, vymedzenie počiatkových súborov na úrovni každej právnickej osoby a na úrovni spoločného predkladania (hraničné zloženia) a nakoniec predloženie súboru (súborov) údajov (údaje v prílohách VII – XI k nariadeniu REACH).

Na obrázku 4 každé políčko s kombináciou písmena a čísla predstavuje konkrétnu nanoštruktúru. Nanoštruktúry s rovnakou farbou kombinácie písmena a čísla sú nanoštruktúry, pri ktorých príslušný registrujúci usudzuje, že spoločné posúdenie nebezpečnosti, posúdenie expozície a hodnotenie rizík môže byť opodstatnené. Čierne, červené, modré a fialové ovály/kruhy predstavujú súbor nanoštruktúr, ako ich uvádza každý registrujúci vo svojej dokumentácii podľa prílohy VI k nariadeniu REACH. Nanoštruktúra Z1 predstavuje jednu nanoštruktúru, pre ktorú príslušný registrujúci nemôže zdôvodniť spoločné posúdenie nebezpečnosti, posúdenie expozície a hodnotenie rizík s inými nanoštruktúrami, ktoré vyrába alebo dováža.

Spoločný súbor 1 (ovál so svetlomodrým pozadím) predstavuje súbor nanoštruktúr, na ktorých sa dohodli rôzni registrujúci, pre ktoré sa predkladá spoločný súbor informácií o nebezpečnosti podľa príloh VII – X k nariadeniu REACH (súbor nanoštruktúr opísaných v hraničnom zložení), ako aj expozícia a hodnotenie rizík. Toto hraničné zloženie je vymedzené na účely prepojenia úplného súboru údajov o nebezpečnosti (súbor údajov o nebezpečnosti 1) s nanoštruktúrami A1, A2, A3, B1, B2, X1, X2, Y1 a Y2 (uvedené ako súbor 1a a 1b v dokumentácii hlavného registrujúceho a člena 1) a na vypracovanie odôvodnenia, že posúdenie nebezpečnosti, posúdenie expozície a hodnotenie rizík týchto nanoštruktúr možno vykonať spoločne. To isté sa obdobne týka spoločného súboru 2 (ovál so žltým pozadím) a súboru údajov o nebezpečnosti 2. Súbor údajov o nebezpečnosti 2 je aplikovateľný na nanoštruktúry C1, D1, V1, V2, W1, W2 a Z1.

1. krok: Identifikácia každej vyrobenej alebo dovezenej nanoštruktúry

Každý registrujúci (člen 1 a 2 a hlavný registrujúci na obrázku 4) musí najprv identifikovať nanoštruktúry (napr. A1, A2, X1, V2 atď.), ktoré vyrába/dováža. Členovia by mali diskutovať aj o zahrnutí nanoštruktúr vytvorených v následných použitiach, ktoré sú spoločne podporované. Každé políčko na obrázku 4 predstavuje nanoštruktúru (pozri oddiel 3).

2. krok: Uvádzanie nanoštruktúr podľa prílohy VI k nariadeniu REACH

Každý registrujúci musí podľa prílohy VI k nariadeniu REACH charakterizovať nanoštruktúry, ktoré vyrába alebo dováža. Registrujúci môže vytvoriť súbor nanoštruktúr spoločne, ak usúdi, že môže zdôvodniť, že posúdenie nebezpečnosti, posúdenie expozície a hodnotenie rizík týchto nanoštruktúr možno vykonať spoločne. Napríklad na obrázku 4 hlavný registrujúci uvádza dve skupiny nanoštruktúr, pri ktorých usudzuje, že posúdenie nebezpečenstva, posúdenie expozície a hodnotenie rizík týchto nanoštruktúr možno vykonať spoločne. Člen 1 a člen 2 uviedli jednu skupinu nanoštruktúr, pri ktorej usudzujú, že posúdenie nebezpečenstva, posúdenie expozície a hodnotenie rizík týchto nanoštruktúr možno vykonať spoločne. Člen 1 tiež usúdil, že má samostatnú nanoštruktúru Z1.

3. krok: Spoločné predkladanie informácií o nebezpečnosti podľa príloh VII – X k nariadeniu REACH

V tomto konkrétnom prípade sa spoluregistrujúci dohodli, že ich jednotlivé nanoštruktúry uvedené v prílohe VI možno spojiť do jedného alebo viacerých súborov nanoštruktúr. To znamená, že pre každý súbor nanoštruktúr v rámci spoločného predkladania usudzujú, že posúdenie nebezpečenstva, posúdenie expozície a hodnotenie rizík príslušných nanoštruktúr by sa mohlo vykonať spoločne. Registrujúci musia zabezpečiť, aby každý súbor nanoštruktúr spĺňal podmienky uvedené v oddiele 5.1.2 vyššie.

V každom hraničnom zložení príslušného súboru nanoštruktúr hlavný registrujúci poskytne:

- jasný popis hranice súboru nanoštruktúr, ako je opísané v oddiele 5.1.2.1 vyššie;
- odôvodnenie, prečo možno posúdenie nebezpečnosti, posúdenie expozície a hodnotenie rizík všetkých nanoštruktúr v súbore vykonať spoločne, ako je opísané v oddiele 5.1.2.1 vyššie.

Napokon, pre každý súbor nanoštruktúr musí hlavný registrujúci poskytnúť príslušné informácie podľa príloh VII – X, ako aj posúdenie expozície a hodnotenie rizík (na obrázku 4 súbor údajov o nebezpečnosti 1 pre spoločný súbor 1 a súbor údajov o nebezpečnosti 2 pre spoločný súbor 2), a to takým spôsobom, aby bolo jasné, ktoré informácie patria ku ktorému súboru nanoštruktúr.

Každý spoluregistrujúci musí vo svojej registračnej dokumentácii uviesť súbor(súbory) nanoštruktúr, z ktorých vychádza pri plnení požiadaviek na informácie o nebezpečnosti podľa príloh VII – X k nariadeniu REACH, ako aj na posúdenie expozície a hodnotenie rizík. Každý spoluregistrujúci musí prepojiť svoje nanoštruktúry uvedené v prílohe VI s príslušnými informáciami o nebezpečnosti predloženými pre príslušný súbor nanoštruktúr podľa príloh VII – X. Toto prepojenie sa musí vykonať odkazom na hraničné zloženie zodpovedajúceho súboru nanoštruktúr uvedených v dokumentácii hlavného registrujúceho.

5.2.3. Podmienky na odstúpenie od spoločne predkladaných údajov

Ako sa uvádza v Usmernení k registrácii [1], cieľom zásady jedna látka, jedna registrácia je predloženie jedného súboru informácií podľa prílohy VII – X pre každú látku. Registrujúci však môže predložiť časť údajov alebo všetky údaje registračnej dokumentácie oddelene prostredníctvom mechanizmu opt-out, ak je splnená aspoň jedna z podmienok uvedených v článku 11 ods. 3 nariadenia REACH. Táto všeobecná zásada platí aj pre spoločné predkladanie údajov pre látky zahŕňajúce nanoštruktúry. Pri použití konceptu súborov nanoštruktúr však platia osobitné úvahy (oddiel 5.2.3.2)

Avšak na rozdiel od látok, ktoré nie sú v nanoštruktúrach, keď sa registrácia vzťahuje na nanoštruktúry, musí registračná dokumentácia obsahovať informácie špecifické pre každú nanoštruktúru (alebo súbor nanoštruktúr) pre každú príslušnú požiadavku na informácie. To vedie k určitým špecifickým scenárom, ktoré sú vysvetlené nižšie.

5.2.3.1. Registrácia jednotlivých nanoštruktúr v rámci spoločného predkladania

Keď je nanoštruktúra registrovaná ako individuálna nanoštruktúra, očakáva sa, že sa bude týkať výrobnej/dovoznej činnosti konkrétneho registrujúceho a ako taká má svoje vlastné špecifické informácie podľa príloh VII – X (pozri oddiel 5.2.1). Informácie uvedené v prílohách VII – X pre túto nanoštruktúru možno použiť len na pokrytie požiadaviek na informácie pre inú nanoštruktúru alebo súbor nanoštruktúr, ak je to vedecky odôvodnené v dokumentácii.

V tomto prípade, keď je nanoštruktúra registrovaná ako jedna nanoštruktúra a tieto informácie sú relevantné len pre jedného zo spoluregistrujúcich, registrujúci sa musia rozhodnúť, ako pre túto konkrétnu nanoštruktúru predložia informácie podľa príloh VII – X. Registrujúci sa musia rozhodnúť, či sa na túto konkrétnu nanoštruktúru budú vzťahovať spoločne predložené informácie v dokumentácii hlavného registrujúceho napriek tomu, že budú relevantné len pre jedného zo spoluregistrujúcich; alebo či bude príslušný spoluregistrujúci zodpovedný za predloženie všetkých informácií pre túto nanoštruktúru samostatne prostredníctvom mechanizmu opt-out. V prípade, že sa použije mechanizmus opt-out, informácie, ktoré sa majú predložiť samostatne, zahŕňajú všetky informácie z príloh VII – X zodpovedajúce nanoštruktúre v hmotnostnom pásme registrujúceho, ako aj výslednú klasifikáciu a označovanie, závery o nebezpečnosti a posúdenie bezpečnosti.

5.2.3.2. Registrácia súboru nanoštruktúr v rámci spoločného predkladania

Keď je nanoštruktúra registrovaná ako súbor nanoštruktúr, existujú dve možnosti: i) súbor nanoštruktúr sa schváli na úrovni spoločného predkladania; ii) súbor nanoštruktúr definuje (definujú) iba konkrétny (konkrétni) spoluregistrujúci. Nižšie sú uvedené odporúčania pre tieto dve situácie:

- (i) Základnou zásadou registrácie nanoštruktúry látky pomocou súboru nanoštruktúr je, že nebezpečnosti, expozícia a riziko všetkých nanoštruktúr zahrnutých v súbore sa musia posudzovať spoločne. Ak sa teda pri spoločnom predložení používa prístup na vytvorenie súboru nanoštruktúr, registrujúci, ktorý sa spolieha na tento súbor pri registrácii svojich nanoštruktúr, musí odkazovať na všetky informácie predložené spoločne hlavným registrujúcim pre súbor nanoštruktúr, aby splnil požiadavky príloh VII – X. Registrujúci, ktorý sa spolieha na súbor nanoštruktúr, ktorý sa predkladá spoločne, nemôže samostatne predložiť žiadne informácie požadované podľa príloh VII – X.
- (ii) Ak konkrétny registrujúci alebo viacerí registrujúci definovali súbor nanoštruktúr samostatne, musí sa rozhodnúť, či sa na tento konkrétny súbor nanoštruktúr už vzťahujú alebo budú vzťahovať spoločne predložené informácie v dokumentácii hlavného registrujúceho napriek tomu, že je relevantný len pre jedného alebo niekoľkých spoluregistrujúcich; alebo či bude jeden alebo viacerí príslušní spoluregistrujúci zodpovední za predloženie všetkých informácií pre tento súbor nanoštruktúr samostatne prostredníctvom mechanizmu opt-out. V prípade, že sa použije mechanizmus opt-out, informácie, ktoré sa majú predložiť samostatne, musia obsahovať všetky informácie z príloh VII – X zodpovedajúce súboru nanoštruktúr v hmotnostnom pásme registrujúceho, odôvodnenie vytvorenia súboru, ako aj výslednú klasifikáciu a označovanie, posúdenie nebezpečnosti, posúdenie expozície a hodnotenie rizík. Ak je súbor nanoštruktúr relevantný pre viac ako jedného spoluregistrujúceho a príslušný spoluregistrujúci predloží(-ia) príslušné informácie samostatne, je dôležité, aby boli predložené informácie totožné.

Pokyny, ako uvádzať informácie v rôznych scenároch, možno nájsť v príručke „Ako pripraviť registračné dokumentácie zahŕňajúce nanoštruktúry“, ktorá je dostupná na adrese <http://echa.europa.eu/manuals>.

5.3. Dôverný charakter a elektronický prístup verejnosti k registračným informáciám

Agentúra ECHA má povinnosť sprístupniť určité informácie z registračných dokumentácií verejnosti na svojom webovom sídle v súlade s článkom 119 nariadenia REACH. V prípade častí týchto informácií uvedených v článku 119 ods. 2 môžu registrujúci požiadať o dôvernú predložením odôvodnenia, prečo je takéto zverejnenie potenciálne škodlivé pre obchodné záujmy registrujúceho alebo akejkoľvek inej dotknutej strany, a zaplatením poplatku.

Väčšina informácií o charakterizácii nanoštruktúr požadovaných podľa prílohy VI k nariadeniu REACH sa považuje za informácie, ktoré sú dostupné v kartách bezpečnostných údajov. Takéto informácie možno požadovať ako dôverné podľa článku 119 ods. 2 písm. d) nariadenia REACH.

V súlade s článkom 119 ods. 2 písm. c) nariadenia REACH je možné požadovať dôvernú (podrobnú) zhrnutia štúdie vykonanej na nanomateriáli. Takáto žiadosť o dôverný charakter sa nevzťahuje na všetky informácie uvedené v súhrne štúdie. Výsledky štúdie sa vždy zverejňujú v súlade s článkom 119 ods. 1 písm. d) a článkom 119 ods. 1 písm. e) nariadenia REACH, a to aj vtedy, ak sa požaduje dôvernú (podrobnú) súhrnu štúdie.

Ďalšie informácie o žiadostiach o zachovanie dôvernosti a zverejnení možno nájsť v príručke „Žiadosti týkajúce sa šírenia a zachovania dôvernosti podľa nariadenia REACH“ dostupnej na <http://echa.europa.eu/manuals>.

5.4. Aktualizácia registrácie zahŕňajúcej nanoštruktúry

V prípadoch, keď je potrebné aktualizovať registráciu látky, aby zahŕňala ďalšie nanoštruktúry, je potrebné prijať rozhodnutie, či sa na tieto ďalšie nanoštruktúry vzťahuje súčasná registračná dokumentácia, alebo či i) sa posudzujú a registrujú ako samostatné nanoštruktúry; ii) sú zaregistrované ako nový súbor nanoštruktúr; alebo iii) či ich možno zahrnúť do už existujúceho súboru nanoštruktúr úpravou už zaregistrovaného súboru nanoštruktúr.

Ak sa nanoštruktúry pridajú do dokumentácie spoločného predkladania ako samostatné nanoštruktúry alebo ako nový súbor nanoštruktúr, neovplyvnia už zaregistrovaný súbor nanoštruktúr. Pri oznamovaní nových nanoštruktúr alebo súborov nanoštruktúr je potrebné poznamenať, že nanoštruktúra môže patriť len do jedného súboru podobných nanoštruktúr. Podobne ako v prípade existujúceho súboru musia byť zaregistrované tak, že sa do dokumentácie zahrnie príslušná charakteristika súboru, odôvodnenie súboru a informácie v prílohách VII – X zodpovedajúce súboru.

Ak sa nanoštruktúry pridajú k registrácii v existujúcom súbore nanoštruktúr, registrujúci musí zabezpečiť, aby nanoštruktúry zapadali do jasne definovaných hraníc charakteristických prvkov existujúceho súboru. Ak to tak nie je, registrujúci musí analyzovať, či je možné rozšíriť hranice súboru bez ovplyvnenia spoločného posúdenia nebezpečnosti, posúdenia expozície a hodnotenia rizík všetkých nanoštruktúr zahrnutých v súbore. Táto analýza sa musí odzrkadliť v predloženej odôvodnení súboru.

Ak sa existujúci spoločný súbor nanoštruktúr upraví, aby sa zmenili hranice charakteristických prvkov, príslušné dokumentácie spoluregistrujúcich sa musia aktualizovať tak, aby odzrkadľovali túto zmenu. Podobne, ak sa informácie týkajúce sa súboru menia (napr. nové informácie ovplyvňujúce požiadavky na informácie v prílohách VII – X, informácie o použitíach, expozícii, objemoch atď.), dokumentácia sa musí aktualizovať tak, aby odzrkadľovala túto

zmenu v príslušnej dokumentácii.

5.5. Prehľad hlavných krokov registrácie látok zahŕňajúcich nanoštruktúry

Ďalej sú zhrnuté hlavné kroky registrácie látky zahŕňajúcej nanoštruktúry. Proces v rámci 2. kroku je opakovaný, pričom rozhodnutia o registrácii nanoštruktúr ako jednotlivých nanoštruktúr alebo súborov nanoštruktúr a spoločné poskytovanie informácií podľa príloh VII – X sú úzko spojené.

1. krok:

Každý registrujúci identifikuje každú konkrétnu nanoštruktúru, ktorú vyrába alebo dováža, a dostupné údaje o vnútorných vlastnostiach týchto nanoštruktúr.

2. krok:

Po identifikácii nanoštruktúr každým registrujúcim musia všetci spoluregistrujúci prediskutovať a schváliť stratégiu registrácie a rozhodnúť o:

- (i) Prístupe k registrácii nanoštruktúr registrujúcich ako jednotlivých nanoštruktúr alebo prostredníctvom súborov podobných nanoštruktúr, prípadne ich kombinácie.
- (ii) Na ktorú nanoštruktúru alebo súbor nanoštruktúr sa bude vzťahovať spoločné predkladanie, t. j. spoločne predkladané údaje z príloh VII – X, a ktorú nanoštruktúru alebo súbor nanoštruktúr predloží príslušný registrujúci samostatne.

Registrujúci by mali pri uvažovaní o registračnej stratégii zvážiť otázky súvisiace so zdieľaním dôverných obchodných informácií. Vytvorenie súborov nanoštruktúr a spoločné predkladanie údajov podľa príloh VII – X si bude vyžadovať zdieľanie informácií o charakterizácii registrovaných nanoštruktúr, ako aj o testovanom materiáli použitom na splnenie akýchkoľvek požiadaviek na informácie. Registrujúci by mali zvážiť vhodné mechanizmy (napr. využitie správcu), aby sa vyhlí zverejneniu dôverných obchodných informácií.

3. krok:

Registrujúci sa dohodnú na údajoch, ktoré sa budú predkladať spoločne, a na prístupe k vytváraniu údajov v prípade chýbajúcich údajov. Spoločne predložené údaje môžu byť reprezentatívne z hľadiska jednotlivých nanoštruktúr a/alebo súborov nanoštruktúr.

4. krok:

Hlavný registrujúci predloží dokumentáciu spoločného predkladania zahŕňajúcu nanoštruktúry alebo súbory nanoštruktúr, v prípade ktorých sa dohodlo, že budú predložené spoločne. Pre každú nanoštruktúru alebo súbor nanoštruktúr, na ktoré sa má vzťahovať spoločné predkladanie, hlavný registrujúci uvedie samostatné hraničné zloženie, ktoré charakterizuje nanoštruktúru alebo súbor nanoštruktúr, ako aj informácie z prílohy VI pre hlavného registrujúceho. Pre hraničné zloženia týkajúce sa súborov nanoštruktúr sa musí priložiť odôvodnenie. Hraničné zloženie musí byť jasne prepojené s príslušnými informáciami podľa príloh VII – X v dokumentácii.

5. krok:

Spoluregistrujúci predložia svoje registračné dokumentácie. Ak sa spoliehajú na spoločne predložené informácie pre všetky svoje nanoštruktúry, musia vo svojej registračnej dokumentácii zahrnúť iba charakterizáciu svojich nanoštruktúr podľa prílohy VI ako jednotlivých nanoštruktúr alebo súborov nanoštruktúr. Okrem toho musia každú zo svojich nanoštruktúr alebo súborov nanoštruktúr odkázať na zodpovedajúce hraničné zloženie v dokumentácii hlavného registrujúceho, aby sa vytvorilo prepojenie na údaje podľa príloh VII – X, a v prípade súboru nanoštruktúr na odôvodnenie spoločného súboru nanoštruktúr.

Ak sa spoluregistrujúci rozhodne predložiť informácie o ktorejkoľvek nanoštruktúre svojej látky samostatne, musí to oznámiť prostredníctvom mechanizmu opt-out, ako sa uvádza v článku 11 ods. 3 nariadenia REACH. V tomto prípade musí spoluregistrujúci vo svojej dokumentácii uviesť hraničné zloženie (zloženia) charakterizujúce nanoštruktúru alebo súbor nanoštruktúr, pre ktoré predkladá samostatné informácie podľa príloh VII – X.

Odkazy

- [1] ECHA, „Usmernenie k registrácii“, [online]. Dostupné na adrese: <http://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-reach>.
- [2] ECHA, „Usmernenie k identifikácii a pomenovaniu látok podľa nariadenia REACH a CLP“, [online]. Dostupné na adrese: <http://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-reach>.
- [3] ECHA, „Dodatok R.6-1: Odporúčania pre nanomateriály uplatniteľné na usmernenie o kvantitatívnom vzťahu štruktúry a aktivity (QSAR) a zoskupovaní chemických látok“, [online]. Dostupné na adrese: <https://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment>.
- [4] ECHA, „Dodatok R7-1 Odporúčania pre nanomateriály uplatniteľné na kapitolu R7a Usmernenie ku konkrétnemu sledovanému parametru“, [online]. Dostupné na adrese: <http://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment>.
- [5] ECHA, „Dodatok R7-1 Odporúčania pre nanomateriály uplatniteľné na kapitolu R7b Usmernenia ku konkrétnemu sledovanému parametru“, [online]. Dostupné na adrese: <http://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment>.
- [6] ECHA, „Dodatok R7-2 Odporúčania pre nanomateriály uplatniteľné na kapitolu R7c Usmernenia ku konkrétnemu sledovanému parametru“, [online]. Dostupné na adrese: <http://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment>.
- [7] ECHA, „Otázky a odpovede agentúry ECHA o nanoštruktúrach,“ [online]. Dostupné na adrese: <https://echa.europa.eu/support/qas-support/browse/-/qa/70Qx/view/scope/REACH/Nanofoms+of+substances>.
- [8] EURÓPSKA KOMISIA, „Odporúčanie Komisie z 18. októbra 2011 o vymedzení nanomateriálu,“ [online]. Dostupné na adrese: <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. Úrad pre vydávanie publikácií Európskej únie, Luxemburg, 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, Úrad pre vydávanie publikácií Európskej únie, Luxemburg, 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 and H. Rauscher, „A technique-driven materials categorisation scheme to support regulatory identification of nanomaterials“, *Nanoscale Adv.*, zväzok 1, č. 2, s. 781 – 791, 2019.
- [12] NanoDefine, „NanoDefiner e-tool“, [online]. Dostupné na adrese : <http://www.nanodefine.eu/index.php/nanodefiner-e-tool>.
- [13] Spoločný výbor pre metrologické pokyny, „JCGM 100:2008, GUM 1995 s menšími úpravami. Vyhodnotenie nameraných údajov — Návod na vyjadrenie neistoty pri meraní“, 2008. [online]. Dostupné na adrese: [:https://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf](https://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf). [sprístupnené v júni 2019].

- [14] ISO, „ISO/TR 16196:2016: Nanotechnológie – Zostavenie a opis prípravy vzorky a metód dávkovania pre umelé a vyrobené nanomateriály.“
- [15] OECD, „OECD/ENV/JM/MONO(2012)40. Usmernenie k príprave vzorky a dozimetrii na účely bezpečného testovania vyrobených nanomateriálov“, 2012.
- [16] ISO, „ISO 14488:2007. Časticové materiály – odber a rozdelenie vzoriek na stanovenie vlastností častíc“, 2007.
- [17] T. Uusimäki and P. Hallegot, „Protocols for preparation of products for microscopy methods“, [online]. Dostupné na adrese: http://www.nanodefine.eu/publications/reports/NanoDefine_TechnicalReport_D2.4.pdf .:
- [18] NIOSH, „Príručka NIOSH analytických metód. MERANIE VLÁKIEN“, [online]. Dostupné na adrese: <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/chapter-l.pdf> .:
- [19] ISO, „ISO/TS 80004-2 „Nanotechnológie — Slovník — Časť 2: Nanoobjekty: nanočastice, nanovlákná a nanodoštičky“, [online].
- [20] ISO, „ISO/TS 80004-1: Nanotechnológie — Slovník — Časť 1: Základné pojmy“, [online].
- [21] C. Tran, S. Hankin, B. Ross, R. Aitken and 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]. Dostupné na adrese: [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 and M. Matsumura, „Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases“, *Journal of Catalysis*, zväzok 203, č. 1, s. 82 – 86, 2001.
- [23] C. Giannini, M. Ladisa, D. Altamura, D. Siliqi, T. Sibillano and L. D. Caro, „X-ray Diffraction: A Powerful Technique for the Multiple-Length-Scale Structural Analysis of Nanomaterials“, *Crystals*, zväzok 6, č. 8, 2016.
- [24] L. M. Moreau, D.-H. Ha, H. Zhang, R. Hovden, D. A. Muller and 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*, zväzok 25, č. 12, s. 2394 – 2403, 2013.
- [25] D. L. Bish and S. Howard, „Quantitative phase analysis using the Rietveld method“, *Journal of Applied Crystallography*, zväzok 21, s. 86 – 91, 1988.
- [26] „DaNa2.0 (Data and knowledge on Nanomaterials) webová stránka.“, (online). Dostupné na adrese: <https://nanopartikel.info/en/nanoinfo/cross-cutting/993-coatings-cross-cutting-section>. [sprístupnené v júni 2019].
- [27] Projekt NANOREG, [online]. Dostupné na adrese: <https://www.rivm.nl/en/about-rivm/mission-and-strategy/international-affairs/international-projects/nanoreg> .:
- [28] ISO, „ISO/TR 14187:2011. Chemická analýza povrchu — Charakterizácia materiálov s nanoštruktúrou“, 2011. [online].
- [29] L. Rösch, P. John and R. Reitmeier, Silicon Compounds, Organic. Ullmannova encyklopédia priemyselnej chémie, 2000.
- [30] W. Wohlleben, J. B. A. Mielke and e. al., „Reliable nanomaterial classification of powders using the volume-specific surface area method“, *J Nanopart Res*, zväzok 19, č. 61, 2017.
- [31] ISO, „ISO 9277:2010. Stanovenie mernej povrchovej plochy pevných látok adsorpciou plynu. BET metóda.“, [online].

- [32] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and 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.*, zväzok 87, č. 9 – 10, s. 1051 – 1069, 2015.
- [33] ECHA, „Usmernenie k požiadavkám na informácie a posudzovanie chemickej bezpečnosti, kapitola R.7a: Usmernenie ku konkrétnemu sledovanému parametru“, [online]. Dostupné na adrese: <http://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment>.
- [34] K. Kettler, K. Veltman, D. v. d. Meent, A. v. Wezel and A. Hendriks, „Cellular uptake of nanoparticles as determined by particle properties, experimental conditions, and cell type“, *Environmental Toxicology and Chemistry*, zväzok 33, č. 3, s. 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 and H. Yang, „Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy“, *Particle and Fibre Toxicology*, zväzok 2, č. 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 and R. Landsiedel, „A decision-making framework for the grouping and testing of nanomaterials (DF4nanoGrouping)“, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, zväzok 71, č. 2, dodatok, s. S1 – S27, 2015.
- [37] Európske centrum pre ekotoxikológiu a toxikológiu chemikálií (ECETOC), „Synthetic Amorphous Silica“ (Syntetický amorfný kremík). SPRÁVA ECETOC JACC č. 51“, (online). Dostupné na adrese : <http://www.ecetoc.org/publication/jacc-report-51-synthetic-amorphous-silica>.
- [38] US-EPA, „Fact Sheet: Nanoscale Materials,“ (online). Dostupné na adrese: <https://www.epa.gov/reviewing-new-chemicals-under-toxic-substances-control-act-tsca/fact-sheet-nanoscale-materials>.
- [39] ECHA, „Posudzovanie nebezpečnosti nanomateriálov pre zdravie ľudí a životné prostredie – Najlepšie postupy pre registrujúcich podľa nariadenia REACH – Druhé zasadnutie skupiny pre posudzovanie už registrovaných nanomateriálov (GAARN)“, 2013. [online]. Dostupné na adrese: http://echa.europa.eu/documents/10162/5399565/best_practices_human_health_environment_nano_en.pdf.

EURÓPSKA CHEMICKÁ AGENTÚRA
TELAKKAKATU 6, P.O. BOX 400,
FI-00121 HELSINKI, FÍNSKO
ECHA.EUROPA.EU