

Dodatak za nanooblike primjenjiv uz Smjernice za registraciju i identifikaciju tvari

Verzija 2.0.
siječanj 2022.



Ovim dokumentom želi se pomoći korisnicima u ispunjavanju obveza koje proizlaze iz Uredbe REACH. Međutim, valja napomenuti da je tekst Uredbe REACH jedini autentičan pravni izvor te da informacije iznesene u ovom dokumentu ne predstavljaju pravni savjet. Uporaba ovih informacija isključiva je odgovornost korisnika. Europska agencija za kemikalije ne prihvaća nikakvu odgovornost za uporabu informacija sadržanih u ovom dokumentu.

Dodatak za nanooblike primjenjiv uz Smjernice za registraciju i identifikaciju tvari

Referentni broj: ECHA-21-G-06-HR

Kat. broj ED-08-21-370-HR-N

ISBN: 978-92-9468-021-1

DOI: 10.2823/749467

Datum objave: siječanj 2022.

Jezik: HR

© Europska agencija za kemikalije, 2022.

Naslovnica © Europska agencija za kemikalije

Ako imate pitanja ili primjedbe u vezi s ovim dokumentom, pošaljite ih (uz naznaku referentnog broja dokumenta i datuma objave) putem obrasca za upite. Obrazac za upite dostupan je na ECHA-inoj internetskoj stranici za kontakt:

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

Europska agencija za kemikalije

Poštanska adresa: P. P. 400, FI-00121 Helsinki, Finska

Adresa ureda: Telakkakatu 6, 00150, Helsinki, Finska

Verzija	Promjene	Datum
Verzija 1.0.	Prvo izdanje	prosinac 2019.
Verzija 2.0.	Revizija dokumenta koja se odnosi na sadržaj i strukturu. Glavne promjene obuhvaćaju sljedeće: dodatne smjernice o zajedničkoj dostavi podataka i pojašnjenja u vezi s potrebom za jednim skupom podataka o nanoobliku / skupu nanooblika, s obzirom na to da promjene u odjeljcima 3. i 4. Smjernica za registraciju nisu bile obuhvaćene ovim ažuriranjem i da ti odjeljci ostaju isti kao u verziji 1.	siječanj 2022.

PREDGOVOR

Ovaj dodatak o nanomaterijalima izrađen je radi usmjeravanja podnositelja registracije u pripremi dosjea koji obuhvaćaju „nanooblike“. Savjeti koje sadržava pokrivaju pitanja specifična za nanomaterijale povezana s registracijom i karakterizacijom nanooblika.

Ovaj dodatak ne isključuje primjenjivost općih načela navedenih u *Smjernicama za registraciju* [1] i *Smjernicama o identifikaciji tvari* [2]. Glavni dokumenti smjernica vrijede kada u ovom dodatku nema informacija specifičnih za nanooblike.

Svrha je ovoga dokumenta dati smjernice o tome kako tumačiti pojam „nanooblik“ za potrebe registracije i dati savjet kako izraditi „skupove nanooblika“ u svrhu registracije. U njemu se također navodi što se očekuje u pogledu karakterizacije nanooblika i skupova nanooblika u registracijskom dosjeu. Konačno, u njemu se navode važne informacije u vezi sa zajedničkom dostavom podataka o nanooblicima te o aspektima povjerljivosti.

Cilj ovih smjernica nije davanje savjeta potencijalnim podnositeljima registracije kako ispuniti zahtjeve obavješćivanja za tvari koje registriraju. To je obrađeno u drugim smjernicama (pogledajte [3], [4], [5], [6]).

Sadržaj

1. Uvod	7
2. Opća razmatranja	7
2.1. Obveze registracije.....	7
2.1.1. Subjekti s obvezama registracije	8
2.1.2. Pregled područja registracije.....	8
2.1.3. Izuzeća od obveze registracije	9
3. Nanooblici	10
3.1. Pojam nanooblika.....	10
3.1.1. Raspodjela veličine čestica i brojčani udio sastavnih čestica	11
3.1.2. Oblik, omjer širine i visine i druga morfološka svojstva	12
3.1.3. Površinska funkcionalizacija ili obrada i identifikacija svakog sredstva s nazivom prema IUPAC-u te CAS ili EZ brojem	17
3.1.4. Površina (specifična površina prema volumenu, specifična površina prema masi ili obje)	20
4. Skupovi nanooblika	22
4.1. Raspodjela veličine čestica i brojčani udio sastavnih čestica	23
4.1.1. Načela o granicama skupova nanooblika.....	23
4.1.2. Izvještavanje u dosjeu	24
4.2. Oblik, omjer širine i visine i druga morfološka svojstva	24
4.2.1. Oblik, uključujući omjer širine i visine i podatke o grupiranoj strukturi	24
4.2.2. Kristalnost	27
4.3. Površinska funkcionalizacija ili obrada.....	28
4.3.1. Načela o granicama skupova nanooblika.....	28
4.3.2. Izvještavanje u dosjeu	29
4.4. Površina (specifična površina prema volumenu, specifična površina prema masi ili obje) za skupove nanooblika	29
4.4.1. Načela o granicama skupova nanooblika.....	29
4.4.2. Izvještavanje u dosjeu	30
5. Postupak registracije	31
5.1. Zahtjevi obavješćivanja	31
5.1.1. Ispunjavanje zahtjeva obavješćivanja za pojedinačne nanooblike	32
5.1.2. Ispunjavanje zahtjeva obavješćivanja za skupove nanooblika	32
5.2. Zajednička dostava podataka.....	34
5.2.1. Registracija pojedinačnih nanooblika u zajedničkoj dostavi	34
5.2.2. Registracija skupova nanooblika u zajedničkoj dostavi	34
5.2.3. Uvjeti za dostavu podataka odvojeno od zajednički dostavljenih podataka	36
5.3. Povjerljivost i elektronički javni pristup registracijskim podacima	38
5.4. Ažuriranje registracije koja obuhvaća nanooblike	38
5.5. Pregled glavnih koraka u registraciji tvari koje obuhvaćaju nanooblike.....	39
Reference	41

Popis slika

Slika 1.: Shematski prikaz kategorija oblika i primjera nekih oblika za svaku kategoriju a) okruglih, b) duguljastih, c) pločica i d) multimodalnih oblika.....	14
Slika 2.: Shematski prikaz sredstva za površinsku obradu organosilana XR-Si-(OR') ₃ i kemije koju prenosi na površinu čestice nakon površinske obrade.	19
Slika 3. Idealizirani shematski prikaz nanooblika kojem je površina izmijenjena sekvencijskim površinskim obradama.	19
Slika 4. Shematski prikaz koraka za identifikaciju nanooblika, definiranje inicijalnih skupova na razini svake pravne osobe i na razini zajedničke dostave (granični sastavi tvari) i naposljetku dostave skupova podataka (podatci prema priložima od VII. do XI. Uredbi REACH).	35

1. Uvod

Ove smjernice izrađene su u svrhu pružanja savjeta podnositeljima registracije za tvari koje obuhvaćaju „nanooblike“.

Poglavlje 2. ovih smjernica objašnjava opće zahtjeve u pogledu registracije nanooblika.

Poglavlje 3. objašnjava pojam nanooblika, kako međusobno razlikovati nanooblike i zahtjeve karakterizacije pri registraciji pojedinačnih nanooblika.

Poglavlje 4. usredotočuje se na to kako izraditi i obrazložiti skupove sličnih nanooblika i iznosi pojedinosti o zahtjevima karakterizacije i obavješćivanja pri registraciji skupova nanooblika umjesto pojedinačnih nanooblika.

Poglavlje 5. opisuje postupak registracije i ilustrira koncepte nanooblika i skupova nanooblika u kontekstu zajedničke dostave. U njemu se također objašnjavaju važna načela u pogledu zajedničke dostave u odnosu na zasebnu dostavu informacija iz priloga od VII. do X. Uredbi REACH.

2. Opća razmatranja

U Smjernicama za registraciju [1] navode se koraci koje bi potencijalni podnositelji registracije trebali slijediti kad se pripremaju za registraciju tvari. To obuhvaća:

- određivanje njihovih obveza u pogledu registracije, uključujući određivanje identiteta tvari i razmatranje mogućnosti zajedničke dostave s drugim podnositeljima gdje je to relevantno
- prikupljanje/generiranje relevantnih podataka za priloge od VII. do XI.
- konačno dostavljanje tih informacija u tehničkim dosjeima u ECHA-u.

Osim toga, Smjernice za identifikaciju i nazive tvari prema uredbama REACH i CLP [2] sadržavaju smjernice o prijavi identiteta tvari, među ostalim:

- kako odrediti naziv tvari
- istovjetnost tvari
- kako primijeniti načela identifikacije tvari kada se zajednički definira identitet i područje primjene tvari obuhvaćene registracijom.

U ovom se Dodatku neće ponavljati gornje informacije u mjeri u kojoj su primjenjive na registracije koje obuhvaćaju nanooblike. U Dodatku se navode određeni specifični savjeti koji se odnose samo na registraciju nanooblika. Ovaj Dodatak usmjeren je na pojmove specifične za nanomaterijale prema zahtjevima iz Priloga VI. Uredbi REACH, tj. zahtjevima koji se odnose na svakog podnositelja registracije jednog ili više nanooblika tvari. Smjernice specifične za nanomaterijale o ispunjavanju zahtjeva obavješćivanja u skladu s priložima od VII. do IX. Uredbi REACH navode se uz dodatke specifične za nanomaterijale relevantnim Smjernicama o zahtjevima obavješćivanja i procjeni kemijske sigurnosti. Međutim, ovaj Dodatak obuhvaća posebne aspekte nanooblika u pogledu zajedničke dostave podataka. Cilj tih smjernica jest osigurati nedvosmisleno povezivanje relevantnih podataka kojima se ispunjavaju zahtjevi obavješćivanja u zajedničkoj dostavi s registriranim nanooblikom.

2.1. Obveze registracije

Uredbom Komisije ((EU) 2018/1881) od 3. prosinca 2018. o izmjeni Uredbe REACH radi uključivanja nanooblika tvari izričito se navodi da registracijski dosje mora sadržavati svojstva proizvedenog(ih) ili uvezenog(ih) nanooblika tvari i informacije o specifičnim opasnostima i

rizicima u vezi s nanooblikom(nanooblicima). Dodatne pojedinosti navedene su u odjeljku 3.1. ovoga dokumenta.

Kad se jednom aktivira obveza registracije neke tvari, osim svih ne-nanooblika (ako je primjenjivo), u registracijskom dosjeu te tvari mora biti naveden svaki njezin proizveden ili uvezen nanooblik. U protivnom podnositelj registracije koji proizvodi ili uvozi takav nanooblik krši pravne obveze Uredbe REACH.

2.1.1. Subjekti s obvezama registracije

Subjekti s obvezama registracije u skladu s Uredbom REACH opisani su u Smjernicama za registraciju [1]. Načela utvrđena u tim Smjernicama primjenjiva su i na registraciju tvari s nanooblicima. Ti subjekti su proizvođači i uvoznici tvari pojedinačno ili u smjesama koji se nalaze u EU-u, proizvođači i uvoznici proizvoda koji se nalaze u EU-u kad se očekuje da će se tvar u uobičajenim ili razumno predvidljivim uvjetima uporabe osloboditi iz proizvoda, i jedinstveni zastupnici s poslovnim nastanom u EU-u koje je imenovao proizvođač, formulator ili proizvođač proizvoda s poslovnim nastanom izvan EU-a.

S obzirom na to da se nanooblici mogu proizvesti ili modificirati iz nanooblika ili ne-nanooblika iste tvari, potrebna su određena pojašnjenja u vezi sa subjektima s obvezama registracije. Obveze registracije odnose se na navedene subjekte samo na razini tvari, bez obzira na to je li tvar nanooblik ili ne-nanooblik. Kada subjekt u lancu opskrbe kupi tvar i pretvori je iz ne-nanooblika u nanooblik, ili je modificira iz jednog nanooblika u drugi, taj se subjekt smatra daljnjim korisnikom.

U Uredbi Komisije ((EU) 2018/1881) od 3. prosinca 2018. izričito se navodi da daljnji korisnici nisu obvezni registrirati nove nanooblike tvari. Međutim, daljnji korisnik mora provjeriti je li njegova uporaba nanooblika obuhvaćena registracijom, npr. u sigurnosno-tehničkom listu koji dobije kada je sigurnosno-tehnički list potreban. Kada nanooblik nije obuhvaćen, daljnji korisnik može informaciju o novim nanooblicima (i njihovim uporabama) proslijediti na početak lanca opskrbe kako bi ih obuhvatio dobavljač. Ako dobavljač odbije obuhvatiti nanooblik ili ako daljnji korisnik ne želi dobavljaču otkriti nanooblike i njihove uporabe, daljnji korisnik mora pripremiti vlastito izvješće o kemijskoj sigurnosti kako bi dokazao sigurnu uporabu tog nanooblika. Bez obzira na to je li uporaba obuhvaćena registracijom, procjenom samog daljnjeg korisnika ili se daljnji korisnik oslanja na izuzeće, daljnji korisnik mora osigurati da su rizici koje nanooblik može predstavljati kontrolirani. Dodatne informacije potražite u ECHA-inim Smjernicama za daljnje korisnike i odjeljku I. (o obvezama daljnjeg korisnika) ECHA-inih pitanja i odgovora za nanooblike tvari [7]. Kada registracija obuhvaća nanooblik generiran u lancu opskrbe, potrebne informacije iste su kao i za proizveden/uvezen nanooblik.

Prema članku 37. stavku 4. Uredbe REACH postoje brojna izuzeća kada daljnji korisnik nije obvezan pripremiti izvješće o kemijskoj sigurnosti. Ta se izuzeća, između ostaloga, odnose na tonažu, koncentraciju ili uporabu tvari za potrebe istraživanja i razvoja usmjerenih prema proizvodu i procesu (PPORD). Pojedinosti su navedene u odjeljku 4.4.2. *Smjernica za daljnje korisnike*. Napominjemo da u slučaju da se u vezi s tonažom odnosno uporabom za PPORD oslonite na izuzeća iz članka 37. stavka 4. točke (c) ili (f) Uredbe REACH, o tome svejedno morate izvijestiti ECHA-u i naznačiti na koje se izuzeće ili izuzeća to odnosi.

2.1.2. Pregled područja registracije

Opća obveza registracije objašnjena u Smjernicama za registraciju [1] vrijedi i za tvari koje obuhvaćaju nanooblike. Drugim riječima, registracija je obvezna za sve tvari proizvedene ili uvezene u ukupnoj količini od jedne tone ili više godišnje po proizvođaču ili uvozniku, bez obzira na oblik, osim ako su izuzete iz područja primjene registracije.

Dakle, za podnositelja registracije tvari koja obuhvaća nanooblike, potrebu za registracijom i obavješćivanjem za registriranu tvar odredit će ukupni volumen svih oblika proizvedene ili uvezene tvari, uključujući sve nanooblike i ne-nanooblike. Nakon što se aktivira obveza registracije, svi nanooblici obuhvaćeni registracijom moraju se prijaviti u registracijskom dosjeu. Dosje mora sadržavati povezane podatke koji obuhvaćaju sve zahtjeve obavješćivanja za sve oblike registrirane tvari.

Slijedi nekoliko primjera izračuna tonaže.

Primjer 1.:

Podnositelj registracije 1 proizvodi tvar A uz količinu nanooblika od 10 tona godišnje i količinu ne-nanooblika od 50 tona godišnje. Za tog podnositelja, ukupna količina za registraciju iznosi $50 + 10 = 60$ tona godišnje. Podnositelj registracije trebao bi ispuniti zahtjeve obavješćivanja koji obuhvaćaju količinski raspon od 10 do 100 tona.

Primjer 2.:

Podnositelj registracije 1 proizvodi tvar B samo kao nanooblike, u količini od 9 tona godišnje. Podnositelj registracije 2 proizvodi istu tvar B kao ne-nanooblik, u količini od 50 tona godišnje. Proizvođači 1 i 2 svaki podnose svoju registraciju kao dio zajedničke dostave za tvar B. Količina u zajednički dostavljenim podacima nije zbroj količina svih članova. Prema zahtjevima, zajednički dostavljene informacije moraju se odnositi na veći količinski raspon podnositelja registracije, a to je u ovom slučaju raspon od 10 do 100 tona. Znači, zajednički dostavljeni podatci moraju obuhvaćati zahtjeve obavješćivanja za količinski raspon od 10 do 100 tona. Svaki podnositelj registracije dužan je ispuniti zahtjeve obavješćivanja koji odgovaraju njihovom vlastitom količinskom rasponu (1 – 10 tona za podnositelja registracije 1 i 10 – 100 za podnositelja registracije 2).

Primjer 3.:

Podnositelj registracije 1 proizvodi tvar C samo kao nanooblike, u količini od 10 tona godišnje. Podnositelj registracije 2 proizvodi 50 tona iste tvari C godišnje kao nanooblike i 45 tona godišnje kao ne-nanooblike. Količina proizvođača 1 iznosi 10 tona godišnje, a proizvođača 2 95 tona godišnje. Proizvođači 1 i 2 svaki podnose svoju registraciju kao dio zajedničke dostave za tvar C. Količina u zajednički dostavljenim podacima nije zbroj količina svih članova. Prema zahtjevima, zajednički dostavljene informacije moraju se odnositi na veći količinski raspon podnositelja registracije, a to je u ovom slučaju raspon od 10 do 100 tona.

Obveza registracije nanooblika tvari odnosi se na sve nanooblike koji ispunjavaju definiciju iz Uredbe REACH, bez obzira na to je li proizvodnja nanooblika bila namjerna. Nanooblici proizvedeni kao disperzija također se moraju registrirati.

Svaki proizvođač i/ili uvoznik odgovoran je za određivanje ispunjava li tvar kriterije nanooblika. Ako se oblik proizvedene tvari odredi kao nanooblik, taj se nanooblik mora opisati i prijaviti u registracijskom dosjeu.

2.1.3. Izuzeća od obveze registracije

Sva izuzeća od obveze registracije navedena u glavnim Smjernicama za registraciju odnose se i na tvari s nanooblicima. Primjeri tvari koje mogu obuhvatiti nanooblike i koje su izuzete iz obveze registracije jesu prirodno prisutne tvari, kao što su minerali, rude itd., opisane u točki 7. Priloga V. Uredbi REACH.

3. Nanooblici

Koncept „nanooblika” uveden je u Uredbu REACH revidiranim Prilogom VI. U njemu se određuju načela prema kojima svi nanooblici tvari obuhvaćeni registracijom moraju biti prijavljeni u registracijskom dosjeu. Kao izuzeće od ovog načela, revidirani Prilog VI. omogućava podnositeljima registracije da nekoliko nanooblika prijave zajedno ako su ispunjeni određeni uvjeti. U sljedećim odjeljcima objašnjavaju se kriteriji i uvjeti za prijavu nanooblika (odjeljak 3.1.) i skupova nanooblika¹ (poglavlje 4.).

3.1. Pojam nanooblika

Prema Prilogu VI. Uredbi REACH „nanooblik” je oblik prirodne ili proizvedene tvari² koja sadržava čestice u nevezanom stanju ili u obliku agregata ili aglomerata, pri čemu je za 50 % ili više čestica u raspodjeli po brojevnoj veličini jedna ili više vanjskih dimenzija unutar raspona veličine od 1 do 100 nm, uključujući, kao iznimku, i fullerene, grafene i ugljikove nanocijevi jednostrukih stijenki s jednom ili više vanjskih dimenzija ispod 1 nm. Pojmovi i izrazi kojima se u ovim smjernicama opisuju nanooblici slijede pojmove i izraze upotrijebljene u preporuci Europske komisije o definiciji nanomaterijala [8] kako je navedeno i objašnjeno u izvješću Zajedničkog istraživačkog centra (Joint Research Centre, JRC) „Pregled pojmova i izraza u definiciji nanomaterijala Europske komisije” [8]. Drugo izvješće Zajedničkog istraživačkog centra (Identifikacija nanomaterijala mjerenjima) usmjereno je na pružanje potpore uvođenju definicije nanomaterijala [9].

Nanooblik mora biti opisan u skladu s odjeljkom 2.4. Priloga VI. Uredbi REACH. Na temelju razlika u parametrima iz točaka od 2.4.2. do 2.4.5. (raspodjela veličine čestica, oblik i druga morfološka svojstva, obrada površine i funkcionalizacija i specifična površina čestica) tvar može imati jedan ili više različitih nanooblika.

Varijacija u jednoj ili nekoliko značajki definiranih u odjeljku od točke 2.4.2. do 2.4.5. rezultira različitim nanooblikom, osim kada je takva varijacija rezultat varijabilnosti od serije do serije. Varijabilnost od serije do serije proizlazi samo iz razlika u parametrima svojstvenima procesu proizvodnje što je definirano serijom parametara procesa (npr. početni materijali, otapala, temperatura, redoslijed proizvodnih koraka, koraci pročišćavanja i drugo). U tom kontekstu, parametri procesa mogu se mijenjati samo radi minimiziranja varijacija od serije do serije. Svaka druga promjena parametara procesa rezultira različitim nanooblikom.

Različiti procesi proizvodnje mogu rezultirati gotovo identičnim značajkama. Ti različiti nanooblici mogu biti registrirani kao dio skupa nanooblika. U takvim će slučajevima izrada skupa nanooblika biti jednostavna jer će varijacije među različitim značajkama biti male (vidjeti poglavlje 4.). Što je manja varijacija, jednostavnije je obrazložiti zašto su različiti nanooblici obuhvaćeni istim skupom.

Odjeljci od 3.1.1. do 3.1.4. u nastavku sadržavaju objašnjenja o određivanju nanooblika u praksi za svaki parametar naveden u odjeljcima od 2.4.2. do 2.4.5. izmijenjenog Priloga VI. Uredbi REACH. Svaki odjeljak u kojem se objašnjava kako se identificiraju nanooblici, uključuje i pododjeljak o zahtjevima karakterizacije za svaki pojedini nanooblik s obzirom na opisani parametar. Objašnjenja su radi jasnoće dana za svaki specifičan parametar. Međutim, kad se promatra što čini drugačiji nanooblik, potrebno je zajedno promatrati četiri parametra.

¹ U ovom se dokumentu radi jednostavnosti često upotrebljava izraz „skup nanooblika” umjesto „skup sličnih nanooblika”, ali valja ga uvijek tumačiti kao „skup sličnih nanooblika” kako je definirano u Prilogu VI. Uredbi REACH.

² Napominjemo da za neke tvari možda neće biti potrebna registracija. Više informacija o tvarima izuzetima iz Uredbe REACH, izuzetima od registracije ili tvarima koje se već smatraju registriranim mogu se naći u odjeljcima 2.2.2., 2.2.3. i 2.2.4. dokumenta *Smjernice za registraciju*.

3.1.1. Raspodjela veličine čestica i brojčani udio sastavnih čestica

Prema odjeljku 2.4.2. Priloga VI. Uredbi REACH, potrebno je navesti raspodjelu veličine čestica na brojčanoj osnovi uz naznaku brojčanog udjela sastavnih čestica u rasponu veličine od 1 nm do 100 nm. Kada se u Smjernicama spominje „raspodjela veličine čestica“ to se odnosi na raspodjelu veličine čestica na brojčanoj osnovi u skladu s izvješćem JRC-a [9]. Kada se u Smjernicama spominje brojčani udio (sastavnih čestica ili nanočestica), to se odnosi na brojčani udio sastavnih čestica u rasponu veličina od 1 nm do 100 nm.

3.1.1.1. Međusobno razlikovanje nanooblika

Svaki pojedinačni nanooblik ima specifičnu raspodjelu veličine čestica pri čemu je ta varijabilnost raspodjele unutar varijabilnosti od serije do serije. Svaka varijabilnost u raspodjeli veličine čestica koja prelazi varijabilnost od serije do serije stvara drugi nanooblik. Raspon vrijednosti koje treba navesti kako je opisano u odjeljku 3.1.1.2.1. odražava varijabilnost od serije do serije.

3.1.1.2. Zahtjevi mjerenja ili metoda izračuna

Mjerenje ili metoda izračuna kojom se određuje raspodjela veličine čestica i brojčani udio sastavnih čestica treba biti znanstveno ispravna. Pri odabiru najprikladnijeg mjerenja ili metode(a) izračuna, podnositelj registracije mora voditi računa o tome da sve metode nisu prikladne za nanooblike te da su neke metode prikladne samo za određene nanooblike. Tako se, primjerice, pri izboru metode moraju uzeti u obzir oblik, raspon veličina kao i kemijska i fizikalna priroda čestica [10], [11], [12]. Preporučuje se da podnositelj registracije za mjerenje raspodjele veličine čestica i brojčanog udjela sastavnih čestica upotrijebi bar jednu tehniku elektronske mikroskopije. Tehnike elektronske mikroskopije mogu pružiti bitne informacije i o dužini duguljastih čestica i dvije bočne dimenzije (ortogonalne vanjske dimenzije osim debljine) pločica.

Raspodjelu veličine čestica treba mjeriti na nanoobliku kako je proizveden. Kada su čestice površinski obrađene ili funkcionalizirane, metodu(e) za mjerenje raspodjele veličine čestica treba izabrati tako da se rezultatima dobije podatak o vanjskoj veličini čestica u skladu s definicijom nanomaterijala [8], [9]. To može zahtijevati primjenu više od jedne metode kako bi se dobili komplementarni rezultati.

3.1.1.2.1. Izvještavanje u dosjeu

Podnositelj registracije mora u dosjeu navesti raspodjelu veličine čestica za vanjsku dimenziju čestica nanooblika prema konceptima definiranim u izvješću JRC-a [9] kao histogram s tablicom koja prikazuje vrijednosti na kojima se histogram temelji. Nadalje, podnositelj registracije mora navesti brojčani udio sastavnih čestica s najmanje jednom od vanjskih dimenzija u rasponu veličine od 1 nm do 100 nm kao vrijednost između 50 % i 100 %³. U slučaju duguljastih čestica i pločica, vanjske dimenzije čine širina odnosno debljina. S obzirom na raspodjelu veličine čestica, potrebno je navesti vrijednost d_{10} ⁴, d_{50} ⁵ i d_{90} ⁶, svaku u rasponu koji iskazuje varijabilnost od serije do serije. Za određivanje brojčanog udjela sastavnih čestica, potrebno je uzeti u obzir sve izmjerene čestice nanooblika.

Podnositelj registracije mora u dosjeu opisati upotrijebljenu(e) metodu(e) i navesti sve relevantne bibliografske referencije. Opis metode(a) mora uključiti opis pripreme uzorka, parametre instrumenta, primijenjene funkcije i izračune prema potrebi, a također i mjerenu veličinu ili precizan naziv vanjske dimenzije mjerene čestice (npr. najmanji Feretov promjer ili

³ Za nanooblik vrijednost brojčanog udjela mora biti 50 % ili više. Ako podnositelj registracije proizvodi ili uvozi oblik za koji je brojčani udio manji od 50 %, podnositelj registracije i dalje treba zadržati podatak o raspodjeli veličina čestica tih oblika kao dokaz primjene bilo kakvih mogućih djelovanja.

⁴ Veličina kod koje je u 10 % čestica veličina manja od ove vrijednosti.

⁵ Medijan veličine čestica.

⁶ Veličina kod koje je u 90 % čestica veličina manja od ove vrijednosti.

najveći promjer upisane kružnice) i odgovarajuću mjernu nesigurnost. Mjernu nesigurnost valja izraziti u skladu s načelima navedenim u dokumentu JCGM 100:2008 [13] Zajedničkog povjerenstva za smjernice u mjeriteljstvu (Joint Committee for Guide in Metrology, JCGM).

3.1.2. Oblik, omjer širine i visine i druga morfološka svojstva

Prema onome što se navodi u odjeljku 2.4.4. Priloga VI. Uredbi REACH, za svaki nanooblik treba odrediti „oblik, omjer širine i visine i druga morfološka svojstva: kristalnost, informacije o strukturi uključujući npr. školjkaste ili šuplje strukture, prema potrebi“.

Morfološka svojstva nanooblika zahtijevaju informacije o obliku čestica (uključujući informacije o omjeru širine i visine i informacije o strukturi) kao i informacije o kristalnosti sastavnih elemenata nanooblika. U ovom se dokumentu o obliku (uključujući omjer širine i visine i strukturu) raspravlja u zasebnom odjeljku (odjeljak 3.1.2.1.) odvojeno od kristalnosti (vidjeti odjeljak 3.1.2.2.).

Iako su oblik i kristalnost u ovom dokumentu u različitim odjeljcima, podnositelj registracije mora uzeti u obzir oba parametra kada odlučuje treba li razlikovati nanooblike.

3.1.2.1. Oblik, uključujući omjer širine i visine i struktura

3.1.2.1.1. Međusobno razlikovanje nanooblika

Krute čestice mogu postojati u vrlo raznolikim oblicima, kao što su kugle, kocke, cijevi, žice, ploče itd. Svaki se nanooblik, kao rezultat definiranog proizvodnog procesa, može sastojati od čestica jednakog oblika (npr. kockastog) ili istodobno prisutnih čestica različitog oblika (npr. 30 % kugle 70 % kocke). Svaka varijabilnost u obliku čestica izvan varijabilnosti od serije do serije definira drugi, različit nanooblik. Kada se procjenjuje varijabilnost od serije do serije u pogledu oblika, mora se uzeti u obzir nekoliko deskriptora/parametara, npr. omjer širine i visine i strukturu.

Pri definiranju određenog nanooblika, podnositelji registracije moraju najprije provjeriti postoji li s obzirom na raspodjelu čestica ikakva varijabilnost osim one od serije do serije (npr. varijacija u širini za nanooblike velikog omjera širine i visine). Ako nema varijacija u širini, ali ima promjena u dužini (što posljedično daje drugačiju vrijednost omjera širine i visine), definira se drugi nanooblik.

S obzirom na strukturu (npr. višeslojne ugljikove nanocijevi ili višeslojni fulereni), varijacije u karakteristikama strukture (npr. broj stijenki ili formiranih koncentričnih slojeva) bit će vjerojatno obuhvaćene drugim parametrima kao što su raspodjela veličine, a rezultat će u tom slučaju biti stvaranje drugačijeg nanooblika. Ako takve varijacije u strukturi, koje su izvan varijabilnosti od serije do serije, nisu obuhvaćene veličinom parametra, podnositelj registracije mora ih razmatrati odvojeno.

Varijabilnost od serije do serije izražava se rasponom vrijednosti koje valja navoditi kako je opisano u odjeljku 3.1.2.1.3.

3.1.2.1.2. Zahtjevi mjerenja ili metoda izračuna

Kao potkrepu za opis oblika čestica koje čine nanooblik, podnositelj registracije uvijek mora dostaviti i reprezentativnu(e) snimku(e) dobivenu(e) elektronskim mikroskopom s podacima o mjerilu i veličini u pikselima (npr. 2000 piksela x 3000 piksela) te razlučivosti u nm/piksel (npr. 2 nm/piksel) snimke, uz opis metode pripreme uzorka (npr. medij disperzije i energija, temperatura itd.) i upućivanje na standarde i upotrijebljene referentne materijale. Tehnike elektronske mikroskopije koje se obično mogu upotrijebiti za analizu morfoloških svojstava čestica jesu skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i transmisijska elektronska mikroskopija (TEM).

Mikroskopija atomske sile (AFM) tehnika je koja se može upotrijebiti za dobivanje topoloških slika površine nanočestica fiksiranih na ravnoj podlozi. Podnositelj registracije mora na temelju svojstava materijala odabrati najprikladniju tehniku za određivanje morfologije čestica. Pritom je kod mjerenja osnovna reprezentativnost upotrijebljenog uzorka. Pitanje pripreme uzorka i reprezentativnosti opširno se raspravlja u dokumentima ISO/TR 16196:2016 [14], OECD/ENV/JM/MONO(2012)40 [15] i ISO 14488:2007 [16]. Specifični protokoli kako bi se proizvode koji sadržavaju nanočestice pripremilo za provedbu metoda mikroskopije, mogu se naći u tehničkom izvješću projekta NanoDefine [17].

3.1.2.1.3. Izvještavanje u dosjeu

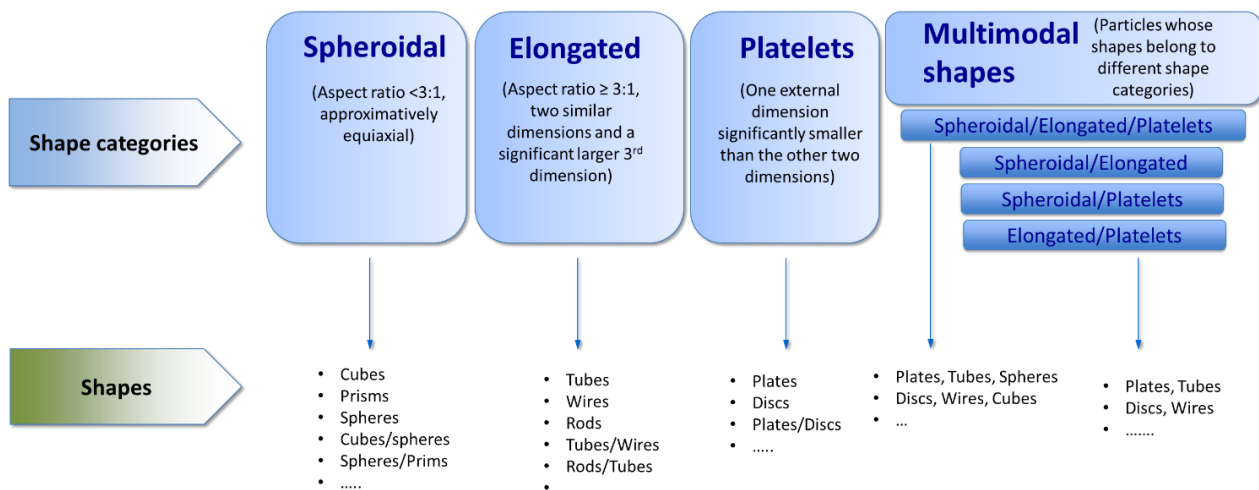
Za potrebe opisa oblika čestica (uključujući omjer širine i visine i strukturu) od kojih je sastavljen nanooblik, podnositelj registracije mora u dosjeu ponajprije uključiti snimku napravljenu elektronskim mikroskopom što će omogućiti vizualizaciju oblika reprezentativnog broja čestica koje čine nanooblik. Osim toga, potreban je i kvalitativan opis oblika čestica.

Budući da čestice u slučaju nanooblika mogu imati vrlo veliki broj oblika, radi njihove organiziranosti definirane su četiri široke *kategorije oblika* opisane u nastavku:

- **Okrugle:** ova kategorija uključuje čestice kojima su širina i visina u omjeru do 3:1 pa je to kategorija približno „ekvialksijalnih“ čestica. Primjeri oblika uključenih u ovu kategoriju jesu čestice kuglastog, piramidnog, kockastog, trodimenzionalnog zvjezdastog oblika, ortorombne, poliedarske itd.
- **Duguljaste:** ova kategorija uključuje čestice s dvije slične vanjske dimenzije i značajno većom trećom dimenzijom (omjer širine i visine veći ili jednak 3:1). Primjeri oblika uključenih u kategoriju duguljastih čestica jesu cijevi (čestice šuplje strukture), šipke (krute čestice koje nisu šuplje), žice (čestice koje su provodnici ili poluprovodnici električne struje) itd.
- **Pločice:** ova kategorija uključuje čestice s jednom vanjskom dimenzijom značajno manjom od drugih dviju vanjskih dimenzija. Manja vanjska dimenzija odnosi se na debljinu čestice. Primjeri oblika obuhvaćenih ovom kategorijom jesu diskovi, ploče itd.
- **Multimodalni oblici:** ova četvrta kategorija obuhvaća čestice čiji oblici pripadaju različitim kategorijama oblika (npr. 60 % okruglog i 40 % duguljastog oblika). Nanooblik koji se sastoji od čestica multimodalnih oblika rezultat je proizvodnog procesa te stoga, po definiciji, nije dobiven miješanjem čestica različitih oblika.

Čestice nepravilnih oblika obuhvaćene su gore opisanim kategorijama i raspoređuju se u jednu od njih na temelju omjera širine i visine te na temelju činjenice da imaju jednu, dvije ili tri slične vanjske dimenzije.

Te četiri kategorije oblika prikazane su na slici 1.



Slika 1.: Shematski prikaz kategorija oblika i primjera nekih oblika za svaku kategoriju a) okruglih, b) duguljastih, c) pločica i d) multimodalnih oblika.

- i. Kako bi se kvalitativno opisao oblik čestica koje sačinjavaju određeni nanooblik, kada ga prvi put spominje, podnositelj registracije mora odrediti kojoj od četiri kategorije (okrugli, duguljasti, pločice, multimodalni oblici) pripada određeni nanooblik. Oblik čestica od kojih je sastavljen nanooblik bit će pridružen jednoj kategoriji oblika u svrhu izvještavanja. Međutim, valja napomenuti da čestice nastale različitim proizvodnim procesima, što rezultira njihovim različitim oblicima ali unutar iste kategorije (npr. kuglastih i kockastih oblika), treba smatrati različitim nanooblicima.
- ii. Unutar takvih generičkih kategorija oblika, podnositelji registracije moraju također preciznije opisati oblik čestica (npr. kuglaste čestice pravilnog oblika za nanooblike koji spadaju u kategoriju okruglih oblika).
- iii. Daljnje specifične podatke potrebno je navesti u situacijama poput ovih u nastavku:
 - i. Za nanooblike sastavljene od čestica koje pripadaju kategoriji duguljastih oblika (tj. omjer širine i visine $\geq 3:1$) i za pločice, potrebno je navesti omjer širine i visine. **Omjer širine i visine** deskriptor je geometrijskog oblika koji se definira kao omjer duljine (ili najdulje dimenzije) u odnosu na širinu čestice. Dobije se na temelju izmjerenih veličina čestica u nanoobliku: mjerenjem duljine / lateralna dimenzija (ili najdulje dimenzije) i širine (ili najmanje dimenzije okomite na dimenziju duljine) pojedinačnih čestica u nanoobliku [18]. Kada nanooblik koji se opisuje sadržava duguljaste čestice ili pločice, podnositelj registracije mora navesti prosjek omjera širine i visine uz naznaku varijacije (kao raspon), a također i duljinu / lateralnu dimenziju (najdulju dimenziju čestice) te širinu/debljinu čestice (kako je navedeno i u odjeljku 3.1.1.2.). Ti se podatci odnose posebice na nanooblike koji se sastoje od duguljastih čestica ili pločica.
 - ii. Za nanooblike koji se sastoje od čestica **grupirane strukture**, potrebno je i za tu strukturu navesti specifične podatke. Primjeri grupiranih struktura mogu se naći kod nanočestica velikog omjera širine i visine šuplje strukture, kao što su nanocijevi ili kuglaste nanočestice višeslojnih fullerena koje imaju strukturu koncentrične višeslojne ovojnice, kao što je opisano u ISO/TS 80004-2 [19, 20]. Drugi je primjer onaj od više slojeva oblikovanih u pločice, primjerice u materijalima na bazi grafena, koji su višeslojni, a ne jednoslojni. Za te materijale moraju se navesti podatci o broju višestrukih stijenki/ovojnica/slojeva od kojih su sačinjeni.

- iii. Za duguljaste čestice i za pločice, podnositeljima registracije preporučuje se da navedu podatak o (fleksijskoj) **krutosti**. U kontekstu ovih Smjernica, krutost je sposobnost duguljaste čestice ili pločice da podvrgnuta mehaničkim (savijajućim) silama zadrži svoj oblik bez oštećenja. Poznato je da krutost, zajedno s omjerom širine i visine, utječe na toksičnost svih nanočestica koje imaju veliki omjer širine i visine (HARN) [21]. Iako trenutačno ne postoji utvrđena metoda mjerenja parametra „krutost“, kao naznaka krutosti čestica mogu poslužiti primjerice snimke elektronskom mikroskopijom (npr. namotane/isprepletene naspram ravnih čestica), širina čestice (obuhvaćeno zahtjevom u odjeljku 2.4.2. Priloga VI. Uredbi REACH) i duljina, broj stijenki (za čestice grupirane strukture) itd.
- iv. Za nanooblike multimodalnih oblika, pojedinosti koje treba navesti sažeto su navedene u nastavku.

Sažetak za opis oblika:

Sažeto opisano, kad se navode podatci o obliku za jedan nanooblik, podnositelj registracije mora odrediti:

- kategoriju oblika kojoj pripada nanooblik (npr. okrugli)
- specifičan oblik nanooblika (npr. kockasti)
- broj (prosjeck) broja stijenki ili slojeva za čestice grupirane strukture (npr. nanocijevi, fulereni) uz naznaku varijacije (kao raspon)
- snimku(e) elektronske mikroskopije.

Osim toga:

Za **nanooblik** sastavljen od **duguljastih čestica** podnositelj registracije:

- mora navesti prosječnu duljinu (najdulju dimenziju) čestica, raspon koji odražava varijabilnost od serije do serije i potkrepljujuće analitičke podatke
- mora navesti vrijednost prosječnog omjera širine i visine uz naznaku varijacije (kao raspon)
- preporučuje se naznačiti krutost: preporučuje se da podnositelj registracije u dosjeu naznači jesu li čestice koje sačinjavaju nanooblik krute ili ne.

Za **pločice** podnositelj registracije:

- mora navesti prosječnu vrijednost lateralnih dimenzija pločica (dvije ortogonalne vanjske dimenzije koje nisu debljina, jer je ona već obuhvaćena zahtjevom iz odjeljka 2.4.2. Priloga VI. Uredbi REACH), raspon koji izražava varijabilnost od serije do serije i potkrepljujuće analitičke podatke
- mora navesti vrijednost prosječnog omjera širine i visine uz naznaku varijacije (kao raspon)
- preporučuje se naznačiti krutost: preporučuje se da podnositelj registracije u dosjeu naznači jesu li pločice krute ili ne.

Za **nanooblik koji sadržava čestice različitih oblika koje pripadaju istoj kategoriji** podnositelj registracije mora navesti:

- kategoriju oblika (npr. okrugli)
- indikativan sastav u smislu specifičnih oblika pojedinačnih nanooblika (npr. 30 % kuglastih i 70 % kockastih čestica ili 90 % kuglastih i 10 % kockastih čestica) i raspon koji izražava varijabilnost od serije do serije
- veličinu čestica prema odabranoj kategoriji oblika: za okrugle čestice veličina čestica navodi se kako je opisano u odjeljku 3.1.1., za duguljaste oblike dodatno se navodi

duljina i omjer širine i visine, a za pločice navodi se debljina, lateralne dimenzije i omjer širine i visine, kako je opisano u prethodnom tekstu.

Za **nanooblik koji sadržava čestice različitih oblika (oblici pripadaju različitim kategorijama oblika)** podnositelj registracije mora navesti:

- kategorije oblika i specifične oblike čestica
- indikativan sastav u smislu specifičnih oblika pojedinačnih nanooblika (npr. 30 % kuglastih i 70 % kockastih čestica ili 90 % kuglastih i 10 % kockastih čestica) i raspon koji izražava varijabilnost od serije do serije
- veličinu čestica prema kategorijama oblika. To znači da za nanooblik, ako je sastavljen od 70 % kockastih čestica i 30 % nanocijevi, dimenzije koje se odnose na dva različita oblika (prema pravilima opisanima u prethodnom tekstu) treba navesti odvojeno.

3.1.2.2. Kristalnost

Prema odjeljku 2.4.4. Priloga VI. Uredbi REACH, podatci o kristalnosti moraju biti pridruženi svakom nanoobliku. Nanooblici se mogu sastojati od atoma koji su organizirani u periodične rasporede (kristalni nanooblik) ili od atoma u slučajnim skupinama bez atomske/molekularne periodičnosti dugog doseg (amorfni nanooblici). Nadalje, u slučaju kristalnih nanooblika tvari, mogu (istodobno) postojati različite strukture kristala.

3.1.2.2.1. Međusobno razlikovanje nanooblika

Svaki nanooblik tvari ima specifičnu amorfnu ili kristalnu strukturu ili mješavinu jednog i drugog. Svaka promjena u strukturi izvan varijabilnosti od serije do serije stvara drugi nanooblik.

Valja napomenuti da se određeni nanooblici mogu sastojati od čestica istodobno postojećih različitih kristalnih struktura. Ta vrsta nanooblika ne dobije se fizičkim miješanjem čestica dviju različitih kristalnih struktura, nego su proizvedene specifičnim procesima koji rezultiraju prahom koji sadrži čestice različitih kristalnih struktura. Jedan je primjer prah titanijeva dioksida, u kojem su u prahu prisutne anatazne i rutilne čestice [22]. Kada dođe do promjene u proporciji različitih kristalnih struktura koja prelazi varijabilnost od serije do serije, definira se drugi nanooblik.

3.1.2.2.2. Zahtjevi mjerenja ili metoda izračuna

Podatci o kristalnosti mogu se dobiti elektronskom difrakcijom ili (češće) rendgenskom difrakcijskom analizom materijala. Rendgenska difrakcija može dati podatke o kristalnoj strukturi (npr. simetrija atoma u jediničnoj ćeliji i veličina jedinična ćelije); ona može omogućiti identifikaciju i indikativnu kvantifikaciju kristalnih struktura sadržanih u smjesi. Mogu se upotrijebiti različiti eksperimenti ili tehnike difrakcije/raspršenja (npr. difrakcija/raspršenje malog ili velikog kuta) ovisno o tipu podatka o strukturi koji se želi dobiti [23].

Za karakterizaciju amornih ili djelomično amornih nanooblika može biti potrebno uključiti više od jedne tehnike (npr. rendgensku difrakciju i rendgensku apsorpcijsku spektroskopiju) kako bi se dobila potpuna slika amornih i kristalnih frakcija nanooblika) [24]. Na obrascu rendgenske difrakcije može se provesti kvantitativna analiza pomoću Rietveldove metode. Ta metoda uključuje usklađivanje profila difrakcije s izračunanim profilima i pozadinama čime se dobije precizna kvantitativna analiza oblika koji sadrži čestice različitih kristalnih i/ili amornih struktura [25]. Za dokazivanje amorfne prirode nanooblika mogu biti potrebne i snimke dobivene visokorazlučujućom transmisijskom elektronskom mikroskopijom.

3.1.2.2.3. Izvještavanje u dosjeu

Kada se u dosjeu navode podatci o kristalnosti pojedinačnog nanooblika, podnositelj registracije mora posebno navesti:

- analitičke podatke koji dokazuju amorfnu/kristalnu prirodu nanooblika
- opis jedne ili više upotrijebljenih analitičkih metoda (uključujući podatke o referentnom materijalu), funkcija i metoda izračuna, kao i opis nesigurnosti metode. Opis treba biti toliko detaljan da se metoda može ponoviti
- za kristalne nanooblike podnositelj registracije mora naznačiti naziv kristalne strukture (npr. rutilnu) ili povezane kristalografske parametre (kristalni sustav, parametre Bravaisove rešetke).

Osim navedenoga, podnositelj mora u dosjeu jasno navesti:

Za **kristalne nanooblike** sastavljene od čestica s više od **jedne kristalne strukture**:

- postotak i tip svake prisutne različite kristalne strukture (npr. 20 % (m/m) rutilne, 80 % (m/m) anatazne) i raspon koji iskazuje varijabilnost od serije do serije.

Za **djelomično kristalne nanooblike**:

- postotak i tip kristalne strukture ili struktura, postotak amorfnih brojčanih udjela (npr. 20 % (m/m) rutilni, 70 % (m/m) anatazni, 10 % (m/m) amorfni) i raspone koji iskazuju varijabilnost od serije do serije.

3.1.3. Površinska funkcionalizacija ili obrada i identifikacija svakog sredstva s nazivom prema IUPAC-u te CAS ili EZ brojem

Prema odjeljku 2.4.3. Priloga VI. Uredbi REACH, karakterizacija nanooblika tvari mora uključiti „*opis površinske funkcionalizacije ili obrade i identifikaciju svakog sredstva s nazivom prema IUPAC-u te CAS ili EZ brojem*“.

3.1.3.1. Međusobno razlikovanje nanooblika

Površinska funkcionalizacija ili obrada mogu se definirati kao reakcija između funkcionalnih skupina na površini čestice i tvari koja se naziva tvar za obradu površine. Površina čestica može se modificirati jednom ili više površinskih obrada, a ta obrada (ili obrade) mogu potpuno ili samo djelomično pokriti površinu čestica.

Čestice se mogu opsežno modificirati dodavanjem različitih sredstava na njihovu površinu (npr. anorganska obrada, organska obrada) ili izmjenom njihove površinske funkcionalnosti (npr. oksidacijska obrada, redukcijska obrada). Na primjer, čestice sintetskog amornog silicija mogu biti funkcionalizirane vrlo različitim sredstvima za obradu površine (npr. aluminijskim oksidom, metiltriklorosilanom, malom gustoćom skupine silanola, visokom gustoćom skupine silanola itd.).

Površinska funkcionalizacija/obrada može se primijeniti radi kontrole svojstava čestica kao što su raspršivost u određenim otapalima (voda, organska otapala, polimeri itd.), reaktivnost (npr. poboljšati katalitičku aktivnost ili je potpuno isključiti), topljivost (npr. obrada kalcijeva karbonata, srebra, cinkova oksida itd.) itd.

Površinska obrada može se odnositi na organsku obradu površine (npr. površine čestice silicija izmijenjene alkilsilanom), anorgansku obradu površine (npr. površine čestice TiO₂ izmijenjene aluminijskim, cirkonijem ili silicijem itd.) ili anorganske i organske sekvencijske obrade određene jezgre čestice (npr. površine čestice TiO₂ sekvencijski izmijenjene cirkonijem, aluminijskim, silicijem i alkilsilanom čime su stvoreni slojevi različitih kemija s alkilsilanom kao zadnjim/vanjskim slojem).

Dobar prikaz mogućih tipova površinskih obrada/funkcionalizacija nalazi se na mrežnom mjestu DaNa na sljedećoj poveznici: <https://nanopartikel.info/en/nanoinfo/cross-cutting/993-coatings-cross-cutting-section> [26].

Svaka varijacija izvan varijabilnosti od serije do serije na površini na kojoj je primijenjeno sredstvo za obradu, varijacija uvjeta reakcije, molarnog omjera sredstva primijenjenog za obradu površine, generira različiti nanooblik.

3.1.3.2. Zahtjevi mjerenja ili metoda izračuna

Podnositelj registracije mora izabrati najprikladniju analitičku metodu ili metode koje omogućavaju dobivanje potpune slike o sveukupnom sastavu nanooblika (sastav čestice kao cjeline, uključujući obradu njezine površine). Podnositelju registracije također se preporučuje da navede, kada je izvedivo, analitičke podatke koji bi bili potpora posebice identifikaciji funkcionalnosti / sloja(eva) obrade oblikovanih na površini čestice. Na temelju prirode sredstva za obradu (npr. anorganskog ili organskog), za identifikaciju i kvantifikaciju površinske obrade mogu se upotrijebiti različite vrste analitičkih tehnika (npr. IR, NMR, TGA, ICP-MS, XRF, XPS, EDX, GC-MS, MALDI-TOF itd.). Za kvantitativnu analizu anorganskih i organskih površinskih premaza izrađeni su specifični protokoli u kontekstu NANOREG-a [27] te prema ISO-u [28].

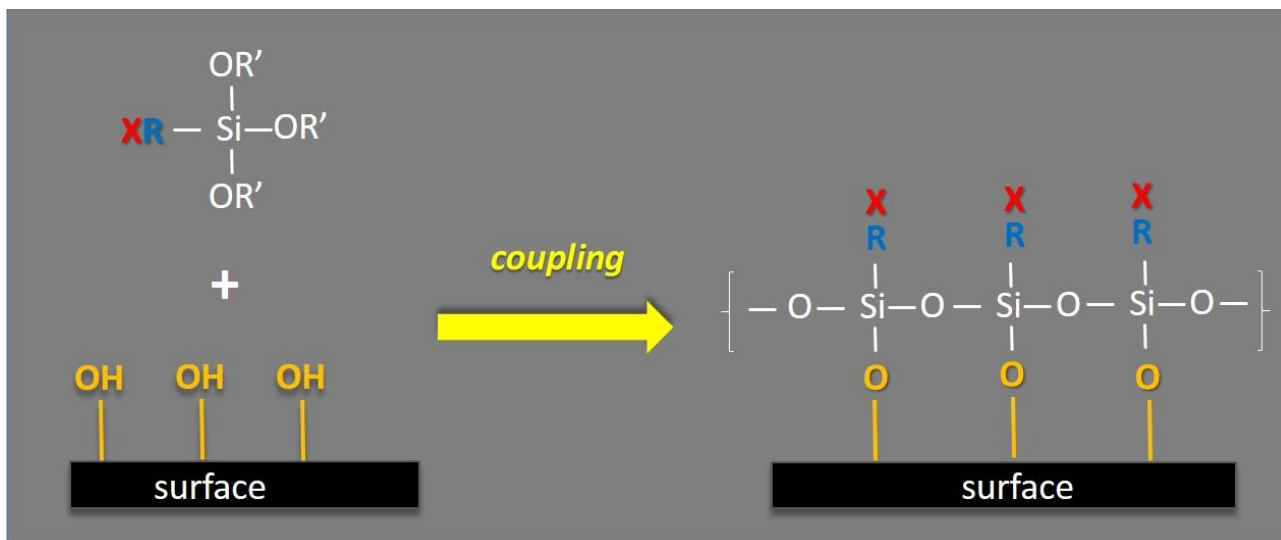
3.1.3.3. Izvještavanje u dosjeu

Kada se radi o podacima o površinskoj obradi/funkcionalizaciji nanooblika, podnositelj registracije mora navesti sljedeće:

- naziv prema IUPAC-u i CAS ili EZ broj svakog sredstva upotrijebljenog za površinsku funkcionalizaciju/obradu
- opis glavnih osobina procesa: opis tipa procesa/reakcije (hidroliza, obrada kisikom, pranje kiselinama itd.) zajedno s relevantnim rasponima parametara procesa kao što su uvjeti reakcije (pH, temperatura) i bilo koji primijenjeni korak pročišćavanja
- molarni omjer svakog upotrijebljenog sredstva
- opis funkcionalnosti uvedenih obradom (npr. karboksilna, amino, hidroksilna skupina)
- podatke o indikativnom težinskom doprinosu sredstva za obradu površine u odnosu na ukupnu težinu čestice
- kada je to moguće, naznačiti postotak pokrivenosti površine čestica. Težinski doprinos i indikativni postotak pokrivenosti površine čestice može se dobiti na temelju poznavanja vrste reakcije koja se dogodila, količine upotrijebljenih početnih materijala, koraka pročišćavanja kombiniranih s podacima dobivenim primjenom standardnih analitičkih tehnika, kao što su ICP, XRF, IR, elementarne analize C, H, N, O i S (kao dio određivanja sveukupnog sastava nanooblika)
- opis analitičke metode ili metoda upotrijebljenih za određivanje ukupnog sastava nanooblika, uključujući površinsku obradu. Opis metoda mora biti toliko detaljan da omogućava ponovljivost metoda.

Može se dodati i shematski opis funkcionalizacije/obrade kao vizualni opis obrade, uključujući funkcionalnosti nastale na površini čestica koje čine određeni nanooblik ili nanooblike.

Na primjer, organosilani su važni agensi vezivanja koji se upotrebljavaju za modifikaciju površinske kemije [29]. Ilustracija primjera kemije vezivanja organosilana prikazana je na slici 2.

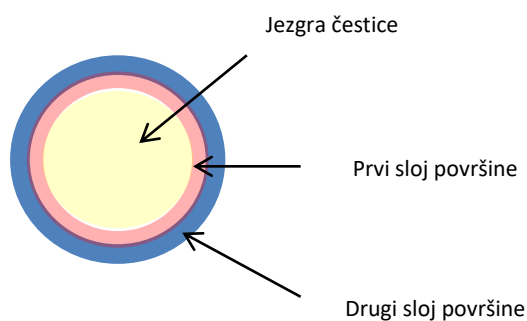


Slika 2.: Shematski prikaz sredstva za površinsku obradu organosilana $\text{XR-Si}(\text{OR}')_3$ i kemije koju prenosi na površinu čestice nakon površinske obrade. Alkoksilanske skupine $-\text{Si}(\text{OR}')_3$ reagiraju putem hidrolize i kondenzacijskih reakcija s hidroksilnim skupinama na površini kako bi se funkcionalni polisiloksani kovalentnom vezom povezali s površinom. Valja napomenuti da se kemije sredstva i obrađene površine razlikuju. $\text{X-R-Si}(\text{OR}')_3$ predstavlja molekulu organosilana pri čemu je X = organska skupina koja nije hidrolizabilna, npr. vinil, OR' = hidrolizabilna skupina poput alkoksi skupine koja može reagirati s različitim oblicima hidroksilnih skupina. R je razmaknica koja može biti primjerice linearni alkilni lanac.

Višestruke/sekvencijske površinske obrade

Kada se na nanoobliku provode sekvencijske površinske obrade, mogu se oblikovati višestruki slojevi (pogledajte sliku 3.) koji potpuno ili djelomično pokrivaju površinu čestice.

Pri oblikovanju višestrukih slojeva, potrebno je za svaki različiti sloj navesti podatke o površinskoj funkcionalizaciji/obrađi kao što je opisano u prethodnom tekstu. Stoga podnositelj registracije mora navesti identifikaciju za svako sredstvo upotrijebljeno u svakoj sekvencijskoj površinskoj funkcionalizaciji/obrađi, uključujući naziv prema IUPAC-u te CAS ili EZ broj.



Slika 3. Idealizirani shematski prikaz nanooblika kojem je površina izmijenjena sekvencijskim površinskim obradama.

Podnositelj registracije mora navesti težinski doprinos za svako sredstvo za obradu površine i, kada je moguće, naznačiti postotak pokrivenosti površine čestice za svaki pojedini sloj.

Kada je pokrivenost na površini čestice nepotpuna/nehomogena, preporučuje se da podnositelj registracije naznači (npr. u obliku sheme) raspodjelu i količinu različitih komponenata površinske obrade zastupljenih na površini čestice.

3.1.4. Površina (specifična površina prema volumenu, specifična površina prema masi ili obje)

U skladu s odjeljkom 2.4.5. Priloga VI. Uredbi REACH, za nanooblike tvari potrebno je navesti podatke o površini (specifična površina prema volumenu, specifična površina prema masi ili obje).

Površina materijala može biti korisna mjera i kod odlučivanja ispunjava li određeni materijal definiciju nanomaterijala. Prema trenutačnoj preporuci Europske komisije o definiciji nanomaterijala, materijali s omjerom specifične površine i volumena $> 60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ pripadaju nanomaterijalima, iako se i materijali čiji je omjer specifične površine i volumena $< 60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ smatraju nanomaterijalima ako raspodjela veličine čestica na brojčanoj osnovi ispunjava kriterije definicije. Broj čimbenika kao što su oblik čestice, poroznost i agregacija mogu utjecati na primjenu ovoga kriterija omjera između specifične površine i volumena [30]. Dodatne informacije o ulozi, kao i o teškoćama određivanja je li neki materijal nanomaterijal na temelju površine, mogu se naći u izvještaju JRC-a „Pregled koncepata i pojmova upotrijebljenih u definiciji nanomaterijala Europske komisije” [8], kao i u priručniku s metodama NanoDefine [10].

3.1.4.1. Međusobno razlikovanje nanooblika

Za nanooblike specifična površina predstavlja jedan od parametara karakterizacije koji se zahtijeva Uredbom. Svaki nanooblik imat će uz specifičnu površinu i varijabilnost od serije do serije. Kada varijabilnost specifične površine prelazi varijabilnost od serije do serije, nastaje drugi nanooblik. Varijabilnost od serije do serije izražava se rasponom vrijednosti koje valja navoditi kako je opisano u odjeljku 3.1.4.3.

Kako je specifična površina u određenom odnosu s veličinom čestica (manje čestice uglavnom imaju relativno veće specifične površine i obrnuto, s tim da je sve ostalo, uključujući oblik i poroznost jednako), kod svakog određenog nanooblika postoji povezanost između veličine čestica i specifične površine. Stoga, budući da namjerne promjene u raspodjeli veličine čestica imaju za posljedicu nove nanooblike (kako je objašnjeno u odjeljku o raspodjeli veličine čestica), to će u većini slučajeva biti popraćeno promjenama specifične površine (novoga) nanooblika.

3.1.4.2. Zahtjevi mjerenja ili metoda izračuna

Površina se mjeri kao ukupna površina tvari, uključujući i unutarnju i vanjsku površinu tvari. Podatci mogu iskazivati ukupnu površinu nanooblika po jedinici mase (specifična površina prema masi, u jedinicama m^2/g) ili površinu nanooblika po jedinici volumena (specifična površina prema volumenu, u jedinicama m^2/cm^3).

Specifična površina nanooblika uglavnom se mjeri plinskom adsorpcijom primjenom Brunauer-Emmett-Tellerovih (BET) izoterma. U toj se tehnici inertan plin, obično dušik, koristi kao adsorbant. Valja napomenuti da identitet plina adsorbanta upotrijebljenog u mjerenju može utjecati da dobivene rezultate. Mjerenje specifične površine prema volumenu primjenom BET-a zahtijeva podatke o gustoći tvari o kojoj se radi.

Načelo metode jest izmjeriti adsorbant koji se adsorbira na površinu materijala kao monosloj. Tehnika mjeri količinu adsorbiranog plina kao funkciju tlaka, držeći temperaturu konstantnom, i ta adsorbirana količina ucrtava se naspram relativnog tlaka kako bi se dobila adsorpcijska izoterma. Adsorpcijska se izoterma tada upotrijebi za izračun površine monosloja ekvivalentne količini adsorbiranog plina primjenom jednadžbe BET. Metoda ISO 9277:2010 [31]

standardizirana je metoda za određivanje specifične površine krutine plinskom adsorpcijom - BET⁷. Međutim, BET metoda nije primjenjiva na sve materijale, a spomenuti ISO standard primjenjiv je samo na adsorpcijske izoterme II. i IV. tipa. Prilog C standarda ISO predstavlja strategiju za određivanje specifične površine materijala na temelju izoterme I. tipa. Dodatne informacije u pogledu primjene plinske fizisorpcije za procjenu površine mogu se naći u IUPAC-ovom tehničkom izvješću na tu temu. [32] Mjerenje specifične površine može se provesti primjenom drugih metoda osim plinske adsorpcije, što zapravo u nekim slučajevima može biti neophodno (npr. suspenzije).

Izračun specifične površine naspram volumena primjenom BET metode zahtijeva podatke o gustoći tvari o kojoj se radi. Podatak o **relativnoj** gustoći zahtjev je prema odjeljku 7.4. Priloga VII. Uredbi REACH, a pojedinosti o tome kako izmjeriti i navoditi podatke za relativnu gustoću mogu se naći u relevantnoj ECHA-inoj smjernici [33]. Međutim, da bi se za specifičnu površinu naspram volumena dobila točna vrijednost, mora se voditi računa o nekim važnim razlikovnim značajkama.

- Pojam gustoća, kao i relativna gustoća, mogu se odnositi na različite vrijednosti/koncepte. Relativna gustoća predstavlja gustoću tvari u odnosu na gustoću vode i to je vrijednost bez dimenzije (vidjeti poglavlje R.7a Smjernice o zahtjevima obavješćivanja i procjeni kemijske sigurnosti) [33]. Ipak, da bi se izrazila relativna gustoća, potreban je podatak o stvarnoj gustoći. Nadalje, gustoća se često može odnositi na različite vrijednosti uključujući: nasipnu gustoću, gustoću nakon potresanja i kosturnu gustoću.

Mjerenje tih različitih vrijednosti provedeno je primjenom različitih metoda. Kako bi se izračunala specifična površina naspram volumena potrebni su podatci o **kosturnoj gustoći**, dok su podatci o nasipnoj gustoći i gustoći nakon potresanja neodgovarajući za potrebe izračuna specifične površine naspram volumena. Gustoća je kvocijent mase m i njezinog volumena V . Kosturna gustoća dobije kada se pri mjerenju volumena isključi mjerenje praznog prostora između čestica i prostora pora unutar čestice. Kosturna gustoća obično se mjeri pomoću plinske piknometrije (npr. prema standardu ISO 12154:2014). Trenutačni nacrt OECD-ovih smjernica za ispitivanje o mjerenju površine uporabom BET metode sadrži daljnje informacije o odgovarajućem mjerenju gustoće u svrhu pretvorbe specifične površine prema masi u specifičnu površinu prema volumenu.

3.1.4.3. Izvještavanje u dosjeu

Kada se navode podatci o pojedinačnim nanooblicima, podnositelji registracije moraju za svaki nanooblik navesti sljedeće:

- specifičnu površinu nanooblika (po težini, volumenu ili oboje)
- raspon vrijednosti jednog nanooblika koji odražava varijabilnost od serije do serije
- opis metode upotrijebljene pri određivanju površine
- uz opis specifične površine naspram volumena dobivene BET mjerenjima, podnositelj registracije mora navesti i podatak o kosturnoj gustoći koji je potreban za određivanje specifične površine prema volumenu.

⁷ Prema izvješću JRC-a [9] nanomaterijal mora biti kruti materijal koji sadržava čestice (ili se sastoji od čestica).

4. Skupovi nanooblika

Prema Prilogu VI. Uredbi REACH: „Skup sličnih nanooblika“ skupina je nanooblika opisanih u skladu s odjeljkom 2.4. kod kojih se prema jasno određenim granicama iz parametara u točkama od 2.4.2. do 2.4.5. pojedinačnih nanooblika u skupu može zaključiti da se procjena opasnosti, procjena izloženosti i procjena rizika za te nanooblike mogu provesti zajednički. Treba navesti obrazloženje kako bi se pokazalo da varijacija unutar navedenih granica ne utječe na procjenu opasnosti, procjenu izloženosti ni procjenu rizika za pojedinačne nanooblike unutar skupa. Nanooblik može pripadati samo jednom skupu sličnih nanooblika.

Znači, podnositelj(i) registracije mogu identificirati i opisati nanooblike kao „skupove sličnih nanooblika“ pod ovim izričitim uvjetima:

- 1) Za parametre iz odjeljaka od 2.4.2. do 2.4.5. potrebno je jasno odrediti granice. U tom slučaju varijacije će se pojaviti zbog spajanja podataka za različite nanooblike (tj. različitim se parametrima smatraju oblik, raspodjela veličine čestica, površinska obrada, površina, vidjeti odjeljak 3. za dodatne informacije o tome koje situacije stvaraju različite nanooblike).
- 2) Obrazloženje je potrebno u odnosu na sljedeće:
 - Zašto se procjenu opasnosti može provesti zajednički, tj. zašto svi nanooblici unutar skupa imaju jednak profil opasnosti. Mala varijabilnost dopuštena je do neke mjere, sve dok je procjena opasnosti konzervativna i dok se zaključak o opasnosti može donijeti za cijeli skup. Primjerice, kada se promatra raspodjela veličine čestica: postupne promjene stupnja opasnosti kada se smanjuje veličina čestica, mogu biti obuhvaćene istim skupom. To se može obrazložiti odgovarajućim izborom materijala koji se ispituje.

Valja napomenuti da je to slučaj za sve podatke koji se dobiju u skladu s priložima od VII. do X. Dostavljeni podatci moraju biti reprezentativni za svaki nanooblik obuhvaćen skupom. To uključuje informacije prema novim krajnjim točkama specifičnim za nanooblike kao što je navedeno u točki 7.14.a Priloga VII. u pogledu prašenja.

Izrada skupa nanooblika ne smije zamijeniti izradu analogijskog pristupa među nanooblicima. Podnositelj registracije može kreirati skup ako može dokazati, na temelju obrazloženja koje se generički odnosi na sve krajnje točke, da procjena opasnosti vrijedi za nekoliko nanooblika. Međutim, kada se podnositelj registracije mora osloniti na specifičnu hipotezu za različite krajnje točke, tada nanooblike mora navesti odvojeno.

No to ipak ne znači da podnositelj registracije neizostavno mora izraditi različite skupove podataka za svaki nanooblik. Umjesto toga, to se može učiniti na temelju analogije između tih nanooblika u skladu s odjeljkom 1.5. Priloga XI. Uredbi REACH.

Obrazloženje treba uvijek popratiti podacima koji ga potkrepljuju i može uključiti prijedloge za ispitivanje koje će poduprijeti hipotezu.

- Zašto izloženost i procjena rizika također mogu biti provedeni zajedno za skup nanooblika. U praksi, ako je za neki skup primjenjiv isti profil opasnosti i može se donijeti zajednički zaključak o procjeni izloženosti, i procjena rizika treba biti zajednička.

Procjena opasnosti nanooblika i procjena izloženosti služe kao temelj procjene rizika. Zaključci spomenuti u nastavku odnose se na uvjete pod kojima se zajednički može provesti procjena opasnosti za nanooblike u skupu.

U pogledu procjene izloženosti za nanooblike ili skupove nanooblika: to što nanooblici pojedinačno imaju različitu uporabu ne znači da je potrebno kreirati različite nanooblike ili skupove nanooblika. Međutim, za skup nanooblika potrebno je detaljno navesti potpuni popis uporaba (i odgovarajućih kontribucijskih aktivnosti) svakog pojedinog nanooblika. Gdje je to važno, identificirane je uporabe potrebno procijeniti i dokazati da su sigurne. Takva procjena mora se odnositi na sve nanooblike, čak i ako u praksi neki određeni nanooblik (još) nema svoju određenu primjenu.

Kako bi se olakšala izrada skupa nanooblika, ove smjernice donose načela koja za svaki parametar objašnjavaju granice skupa nanooblika. Ta načela objašnjavaju kada razlike u opisu parametara u odjeljcima od 2.4.2. do 2.4.5. u Prilogu VI. mogu potaknuti potrebu za izradom različitog skupa nanooblika. Smjernice sadrže i savjet o podacima koje treba dostaviti kao obrazloženje za svaki skup nanooblika.

Jednako kao i za identifikaciju nanooblika (vidjeti odjeljak 3.), objašnjenja o tome kako izgraditi skup nanooblika dana su, radi jasnoće, za svaki pojedini parametar. Međutim, pri izradi skupa, u obzir treba uzeti varijabilnost svih parametara opisanih u odjeljcima od 2.4.2. do 2.4.5. u Prilogu VI. zajedno s kemijskim sastavom.

Kada podnositelj registracije izrađuje neki skup nanooblika, podatci koje navodi moraju biti primjenjivi na čitav skup. Načela izvještavanja definirana u odjeljku 3. za pojedinačne nanooblike treba primijeniti za opis značajki nanooblika definiranjem granica skupa.

Nanooblik može pripadati samo jednom skupu sličnih nanooblika.

4.1. Raspodjela veličine čestica i brojčani udio sastavnih čestica

4.1.1. Načela o granicama skupova nanooblika

Ako postojeća znanstvena saznanja pokazuju da je za određenu tvar prag veličine čestica unutar raspona od 1 do 100 nm, što izaziva specifičan učinak za čestice čija je veličina manja/veća od toga raspona, podnositelj registracije mora definirati dva različita skupa nanooblika. Ako određeni nanooblik sadrži čestice čija je veličina ispod i iznad spomenutoga praga, podnositelj registracije može razmisliti, uz obrazloženje, gdje će smjestiti nanooblik (npr. uključiti takav nanooblik u skup koji se temelji na pretpostavkama scenarija najgoreg slučaja). Veličina praga ovisi o tvari i utjecaj na neka svojstva može biti manje ili više značajan u svakom specifičnom slučaju. Učinak na prag ovisan o veličini čestice može biti povezan s kvantnim zarobljavanjem ili drugim svojstvima koja utječu na opasnost (npr. krutost). Podnositelj registracije mora procijeniti na temelju dostupnih podataka postoji li učinak na prag u slučaju nanooblika uključenih u skup. Podnositelj registracije mora uključiti tu procjenu u obrazloženje.

S obzirom na učinak veličine čestice na svojstva tvari, uključujući opasnost koju tvar predstavlja, podnositelj mora pri izradi svih skupova uzeti u obzir učinak raspodjele veličine čestica. Podnositelj registracije mora obrazložiti zašto raspodjela veličine čestica različitih nanooblika uključenih u skup ne mijenja procjenu opasnosti, procjenu izloženosti i procjenu rizika tih nanooblika. Kao najmanje, obrazloženje podnositelja registracije mora obuhvatiti sljedeće:

- Kako veličina čestica različitih nanooblika utječe na brzinu otapanja i topljivost članova skupa?
- Kako veličina čestica različitih nanooblika unutar skupa utječe na toksikokinetičko ponašanje kao i na sudbinu i (bio)raspoloživost članova skupa?
- Kako veličina čestica različitih nanooblika unutar skupa utječe na (eko)toksičnost članova skupa? Postoji li izravna povezanost između veličine čestica i (eko)toksičnosti?

4.1.2. Izvještavanje u dosjeu

Kao minimum, a u skladu sa zahtjevima iz odjeljka 3.1.1.2.1. za jedan nanooblik, podnositelj registracije koji prijavljuje skup nanooblika mora navesti raspodjelu veličine čestica i brojčani udio sastavnih čestica nanooblika uključenih u skup s najmanjom i najvećom vrijednošću d_{10} , d_{50} i d_{90} . Podnositelj registracije mora navesti i granice skupa nanooblika definirane najmanjom vrijednošću d_{10} i najvećom vrijednošću d_{90} .

Podnositelj registracije mora navesti obrazloženje u kojem se dokazuje da opasnosti nanooblika uključenih u skup mogu biti procijenjene zajednički. Na temelju prethodno opisanih načela granica, potrebno je navesti obrazloženje u kojem se dokazuje da opasnosti nanooblika uključenih u skup mogu biti procijenjene zajednički. Podnositelj registracije mora također dostaviti odgovarajuće i pouzdane znanstvene dokaze na kojima se temelji obrazloženje.

4.2. Oblik, omjer širine i visine i druga morfološka svojstva

4.2.1. Oblik, uključujući omjer širine i visine i podatke o grupiranoj strukturi

4.2.1.1. Načela o granicama skupova nanooblika

Oblik čestice može utjecati na mehanizam interakcije nanooblika sa stanicom (npr. oblik je važan čimbenik koji određuje internalizaciju nanočestica) [34] i može utjecati na kinetiku taloženja i adsorpciju u tijelu [35]. Primjerice, oblik čestice može utjecati na taloženje nanomaterijala u plućima nakon udisanja [35].

Budući da oblik čestica može utjecati na (eko)toksikološka svojstva nanooblika, razlike u obliku čestica moraju se uvijek uzeti u obzir kada se izrađuju skupovi nanooblika. Ako nanooblici registrirane tvari pripadaju različitim kategorijama oblika (okrugli, duguljasti, pločice ili multimodalni oblici kako je definirano u odjeljku 3.1.2.1.3.), ti nanooblici a priori ne smiju biti dio istoga skupa nanooblika. Podnositelj registracije može razmisliti o uključivanju nanooblika u isti skup (npr. okrugli i duguljasti) ako ne postoje značajne razlike u omjeru širine i visine (npr. nanooblici s omjerom širine i visine 3:1 i nanooblici s omjerom širine i visine 4:1), međutim, to je potrebno obrazložiti.

Okrugli nanooblici

Nanooblici koji sadrže čestice različitih oblika, a svi pripadaju kategoriji okruglih čestica (npr. kuglasti i piramidni nanooblici), mogu ili ne moraju imati različite profile opasnosti. Odvojeno prijavljivanje u različitim skupovima može biti potrebno ako znanstvene publikacije / (eko)toksikološki testovi pokazuju da razlika u obliku čestica dovodi do razlike u (eko)toksikološkom profilu. Stoga, kada podnositelj registracije odluči u istom skupu navesti nanooblike s česticama različitih oblika koji svi pripadaju kategoriji okruglih čestica, tada mora obrazložiti zašto razlike u obliku ne utječu na profil opasnosti različitih nanooblika. To se, primjerice, može pokazati s pomoću potkrepljujućih literaturnih podataka koji dokazuju da razlika u obliku ne utječe na profil opasnosti nanooblika ili slijedeći kriterije dostupnih okvira o grupiranju, vidjeti primjerice okvir koji je razvio Europski centar za ekotoksikologiju i toksikologiju kemikalija (ECETOC) primjenjiv za toksičnost udisanjem [36].

Pločice

Specifičan oblik (ploče, diskovi itd.) te debljina i lateralne dimenzije pločica mogu varirati. Podnositelj registracije mora obrazložiti kako ti parametri utječu na (eko)toksikološki profil različitih nanooblika. Kada se različiti nanooblici navode zajedno, podnositelj mora obrazložiti zašto varijacije ne utječu na profil opasnosti.

Duguljasti nanooblici

Nanooblici s česticama različitih oblika (npr. nanocjevčice, nanožice, nanošipke) koje sve pripadaju kategoriji duguljastih čestica, vjerojatno imaju različita svojstva i različit profil opasnosti. Načelno gledano, oni ne bi smjeli biti uključeni u isti skup.

Štoviše, za duguljaste čestice i osobito za čestice velikog omjera između širine i visine, različiti parametri mogu utjecati na njihovu (eko)toksičnost. Podnositelj registracije najprije mora razmotriti varijaciju u širini (tj. promjer poprečnog presjeka).

Kao i duljina, širina se smatra kritičnim parametrom koji se može upotrijebiti kao pokazatelj krutosti tih nanooblika. Pitanje krutosti stoga je povezano sa zahtjevom iz točke 2.4.2. Priloga VI. Uredbi REACH koji se odnosi na raspodjelu veličina čestica, pa podnositelj registracije mora obrazložiti kako će varijacija u širini čestica različitih oblika utjecati na krutost čestica i posljedično tomu na (eko)toksikološki profil različitih nanooblika. Kada postoji varijabilnost u širini čestica koje čine nanooblike obuhvaćene skupom, podnositelj registracije mora u obrazloženju dokazati da ta varijacija ne utječe na zajedničku procjenu opasnosti tih nanooblika.

Također, pri izradi skupa nanooblika, podnositelj registracije mora uzeti u obzir varijacije u duljini i omjeru širine i visine duguljastih čestica. Kada postoji varijacija u duljini i/ili omjeru širine i visine čestica koje čine nanooblike obuhvaćene skupom, podnositelj registracije mora u obrazloženju dokazati da ta varijacija ne utječe na zajedničku procjenu opasnosti tih nanooblika.

Stoga podnositelj registracije mora odlučiti hoće li kreirati dodatne skupove na temelju tih dodatnih parametara i obrazložiti izbore navedene u registracijskom dosjeu. U slučajevima kada je poznato da granične vrijednosti za duljinu (npr. iz literaturnih podataka ili testova) potiču drugačije ponašanje, npr. povezane se s karcinogenim potencijalom tipičnim za vlaknaste materijale, podnositelj registracije mora uzeti u obzir te granične vrijednosti kada se kreira skup. To znači da u slučaju da se predviđa različita opasnost kada je duljina veća od npr. 15 μm , i duljina nekih nanooblika prelazi tu vrijednost dok je za neke druge manja od 15 μm , potrebno je kreirati dva različita skupa. Ako određeni nanooblik sadrži čestice čije su vrijednosti duljine ispod i iznad spomenutoga praga, podnositelj registracije može razmotriti, uz obrazloženje, gdje će smjestiti nanooblik (npr. uključiti takav nanooblik u skup koji se temelji na pretpostavkama scenarija najgoreg slučaja).

Multimodalni oblici

U situaciji kada se nanooblik sastoji od čestica čiji oblici pripadaju različitim kategorijama (npr. kugle i žice), u načelu bi takav nanooblik trebalo prijaviti zasebno (tj. treba definirati novi skup). Ipak, podnositelj registracije može razmisliti o mogućnosti da takav nanooblik uključi u skup u kojemu čestice ostalih nanooblika pripadaju jednoj od tih kategorija oblika, ali ta odluka mora biti obrazložena na temelju onoga što je prethodno rečeno za te oblike.

Primjerice, možda je poznato da je za oblik s česticama velikog omjera širine i visine (eko)toksičnost veća nego za nanooblik s česticama drugih oblika; tada nanooblik s česticama drugih oblika može biti uključen u skup nanooblika s česticama velikog omjera širine i visine na temelju obrazloženja za scenarij najgoreg slučaja. Valja naglasiti da obrazloženje mora obuhvatiti sve različite krajnje točke, tj. podnositelj registracije mora moći obrazložiti da je za specifičan oblik (eko)toksičnost manja u svim krajnjim točkama.

4.2.1.2. Izvještavanje u dosjeu

Kada se prijavljuje skup nanooblika, podnositelj registracije mora navesti:

- kategoriju oblika (npr. okrugli)
- popis specifičnih oblika obuhvaćenih određenim skupom (npr. kuglasti, kockasti, piramidni)
- raspon broja stijenki ili slojeva za čestice složene strukture (npr. nanocjevčice, višeslojni fulereni). Raspon mora odražavati varijaciju između nanooblika koji su dio skupa
- snimku elektronske mikroskopije za svaki nanooblik različitog oblika uključenog u skup (tj. jedan za kuglasti, jedan za kockasti) ili za svaki nanooblik različite kombinacije različitih oblika. To praktično znači da je za skup koji uključuje dva nanooblika koji se sastoje od 100 % kuglastih čestica, dva nanooblika koji se sastoje od 100 % kockastih oblika i tri nanooblika s različitim koncentracijama i kockastih i kuglastih čestica, potrebno dostaviti ukupno tri snimke elektronske mikroskopije (jednu za 100 % kuglaste, jednu za 100 % kockaste čestice i reprezentativnu snimku za nanooblike s kombinacijom kuglastog/kockastog oblika).

Osim prethodno navedenog:

Za skup **duguljastih nanooblika** podnositelj registracije mora dostaviti:

- raspon omjera širine i visine različitih nanooblika obuhvaćenih skupom
- najveću i najmanju duljinu nanooblika koji su dio skupa
- tamo gdje je to važno (npr. kada je krutost dio obrazloženja), pokazatelj krutosti nanooblika koji su dio skupa (npr. na temelju promjera/širine poprečnog presjeka).

Za skup nanooblika koji se sastoje od **pločica** podnositelj registracije mora dostaviti:

- raspon omjera širine i visine različitih nanooblika obuhvaćenih skupom
- granice skupa s obzirom na lateralne dimenzije (tj. dvije ortogonalne dimenzije, osim debljine): najveća i najmanja vrijednost lateralnih dimenzija nanooblika koji su dio skupa
- tamo gdje je to važno (npr. kada je krutost dio obrazloženja), pokazatelj krutosti nanooblika koji su dio skupa.

Za **skup koji uključuje nanooblike koji sadrže čestice različitih oblika koji pripadaju istoj kategoriji** podnositelj registracije mora navesti:

- kategoriju oblika nanooblika uključenih u skup (npr. okrugli)
- raspon (kao % na brojčanoj osnovi) oblika uključenih u skup (npr. skup uključuje nanooblike koji se sastoje od 20 do 40 % kuglastih i 80 do 60 % kockastih čestica)
- izvještavanje o rasponima veličina čestica prema kategorijama oblika.

Za **skup koji uključuje nanooblike koji sadrže čestice različitih oblika koji pripadaju različitim kategorijama oblika (multimodalni oblici)** podnositelj registracije mora navesti:

- kategorije oblika različitih nanooblika koji su dio skupa
- raspon (kao % na brojčanoj osnovi) oblika uključenih u skup (npr. skup uključuje nanooblike koji se sastoje od 20 do 40 % kuglastih i 80 do 60 % ploča)
- izvještavanje o rasponima veličina čestica prema kategorijama oblika.

Na temelju prethodno opisanih načela granica, potrebno je navesti obrazloženje u kojem se dokazuje da opasnosti nanooblika uključenih u skup mogu biti procijenjene zajednički. Podnositelj registracije mora također dostaviti odgovarajuće i pouzdane znanstvene dokaze na kojima se temelji obrazloženje.

4.2.2. Kristalnost

4.2.2.1. Načela o granicama skupova nanooblika

Kristalnost može utjecati na ponašanje i (eko)toksičnost nanooblika. Amorfni i kristalni oblici (npr. amorfni naspram kristalni silicijev dioksid) mogu imati različite profile opasnosti i to isto može vrijediti za različite kristalne strukture iste tvari.

Stoga potpuno amorfni i potpuno kristalni nanooblici a priori ne smiju biti dio istoga skupa nanooblika.

Jednako tako, nanooblici različite kristalne strukture (npr. rutilni nanooblik i anatazni nanooblik) a priori ne smiju biti dio istoga skupa nanooblika.

Uz obrazloženje, nanooblici različite kristalne strukture mogu biti grupirani u isti skup. Primjerice, kada postojeća znanstvena saznanja pokazuju da nema razlike u opasnosti za dvije strukture ili kada su nanooblici lako topljivi u relevantnom biološkom i okolišnom mediju.

S obzirom na nanooblike miješane kristalnosti, moguće su sljedeće situacije:

1. nanooblici koji se sastoje od amornih čestica i čestica s jednom preciznom kristalnom strukturom (npr. 30 % (m/m) amorfne TiO₂ i 70 % (m/m) rutilne)
2. nanooblici koji se sastoje od amornih čestica i čestica s više od jedne kristalne strukture (npr. 20 % (m/m) amorfne TiO₂, 30 % (m/m) rutilne i 50 % (m/m) anatazne)
3. nanooblici koji se sastoje od čestica s dvije ili više preciznih kristalnih struktura (npr. 70 % (m/m) rutilne, 30 % (m/m) anatazne)

Broj kombinacija brzo se povećava kada su moguća više od dva kristalna oblika.

Svi ovi različiti nanooblici moraju biti navedeni odvojeno od nanooblika koji su jedinstveno kristalni ili jedinstveno amorfni, osim ako je za jednu kristalnu strukturu dobro poznato da je toksičnija, pa su pri kreiranju skupa moguća razmatranja na temelju scenarija najgoreg slučaja.

Valja istaći da će se podatci o kristalnosti koji se dobiju rendgenskom difrakcijskom analizom provedenom na nanoobliku/nanooblicima kombinirati s onima dobivenim drugim tehnikama (npr. ICP, TGA itd.) kako bi se dobio potpuni kemijski sastav nanooblika (rasponi koncentracija sastojaka/nečistoća/aditiva).

4.2.2.2. Izvještavanje u dosjeu

Kada se u dosjeu navode podatci o kristalnosti skupa nanooblika, podnositelj registracije mora posebno navesti:

Za **skup koji uključuje amorfne nanooblike**:

- reprezentativnu analizu (npr. XRD) koja dokazuje amorfnu prirodu nanooblika obuhvaćenih skupom
- opis upotrijebljene analitičke metode ili metoda
- jasnu indicaciju da skup uključuje samo amorfne nanooblike.

Za **skup koji uključuje kristalne nanooblike precizne kristalne strukture**:

- naziv specifične kristalne strukture (npr. rutilna)

- tipičan profil difrakcije
- opis upotrijebljene analitičke metode ili metoda
- jasnu indicaciju da skup uključuje nanooblike sastavljene od čestica samo specifično kristalne strukture (npr. rutilne).

Za **skup koji uključuje kristalne nanooblike u kojima se pojedinačni nanooblicisastoje od čestica s više od jedne različite kristalne strukture:**

- nazive i raspon (kao m/m postotak) različitih kristalnih struktura obuhvaćenih skupom (npr. 20 – 40 % (m/m) kristalne strukture 1, 80 – 60 % (m/m) kristalne strukture 2)
- tipične difrakcijske profile zabilježene na nanooblicima koji predstavljaju granice skupa
- opis upotrijebljene analitičke metode ili metoda.

Za skup koji uključuje **djelomično kristalne nanooblike:**

- raspon(e) (kao m/m postotak) i naziv različite kristalne strukture ili struktura, raspon amorfnih frakcija (npr. 20 – 40 % (m/m) rutilne, 60 – 10 % (m/m) anatazne, 20 – 50 % (m/m) amorfni titanijev dioksid) obuhvaćene skupom
- tipičan difrakcijski profil zabilježen na nanooblicima koji predstavljaju granice skupa
- opis upotrijebljene analitičke metode ili metoda.

Na temelju prethodno opisanih načela granica, potrebno je navesti obrazloženje u kojem se dokazuje da opasnosti nanooblika uključenih u skup mogu biti procijenjene zajednički. Podnositelj registracije mora također dostaviti odgovarajuće i pouzdane znanstvene dokaze na kojima se temelji obrazloženje.

4.3. Površinska funkcionalizacija ili obrada

4.3.1. Načela o granicama skupova nanooblika

Zbog velike specifične površine nanomaterijala, površinska kemija nanooblika može snažno utjecati na njegova svojstva ([37], [38], [39]).

Kada registracija uključuje i površinski obrađene i površinski neobrađene nanooblike, takvi površinski obrađeni i površinski neobrađeni nanooblici a priori ne smiju biti obuhvaćeni jednim skupom nanooblika. Umjesto toga, podnositelj registracije mora kreirati, kao minimum, dva skupa nanooblika; jedan za površinski neobrađene i jedan za površinski obrađene nanooblike (uz pretpostavku da ostali parametri ostanu jednaki).

Bilo kakva razlika u sredstvu(ima) površinske obrade i/ili uvjetima reakcije, vjerojatno će rezultirati različitom površinskom kemijom dobivenog nanooblika. Posljedično tomu, različite površinske kemije mogu rezultirati nanooblikom različitog profila opasnosti.

Prema tome, u načelu, kada se nanooblik neke tvari podvrgne različitim površinskim obradama, svaka različita površinska obrada mora rezultirati prijavom zasebnog nanooblika u odjeljku 1.2. registracijskog dosjea.

Kao mogućnost, podnositelj registracije može odlučiti grupirati različite površinski obrađene nanooblike u jedan skup sličnih nanooblika, ali samo ako je ispunjen svaki od sljedećih uvjeta:

- 1) Sredstva za površinsku obradu kemijski su slična (zajedničke funkcionalne skupine, slični alkilni lanci itd.).
- 2) Površinska kemija nastala obradom slična je u smislu specifičnih funkcionalnosti stvorenih na površini čestica i sveukupnog sastava površine čestica.

- 3) Ne očekuje se značajna varijabilnost u postotku obuhvaćenosti površine čestica.
- 4) Nema razlike u (eko)toksičnosti upotrijebljenog sredstva za obradu površine i površinska funkcionalizacija/obrada ne mijenja toksikokinetičko ponašanje.

Podnositelj registracije mora objasniti i opravdati u dosjeu kako su ispunjene sve gore spomenute točke za nanooblike različitih površinskih obrada koje su dio skupa.

Tamo gdje su primijenjene sekvencijske površinske obrade i oblikovani višestruki slojevi, pri izradi skupa nanooblika (ako se izrađuje), potrebno je voditi računa o različitom poretku slojeva, a ne samo o prirodi/sastavu prvog vanjskog sloja.

4.3.2. Izvještavanje u dosjeu

Kada se u dosjeu navode podatci o površinskoj kemiji za skup nanooblika, podnositelj registracije mora navesti:

- popis svih sredstava upotrijebljenih za površinsku obradu svih nanooblika obuhvaćenih skupom (tj. popis naziva u IUPAC-u, CAS i EZ brojeve)
- opis zajedničke vrste reakcije / primijenjene obrade i funkcionalnosti koje su uvedene jednom ili više kemijskih obrada. Potrebno je dati shematski prikaz kao vizualni opis funkcionalizacije/obrade nanooblika obuhvaćenih skupom
- opis funkcionalnosti uvedenih obradom/obradama (npr. karboksilna, amino, hidroksilna skupina)
- naznaku gornjeg i donjeg postotka obuhvaćenosti površine čestice za nanooblike koji su dio skupa i relativni težinski doprinos te s tim povezano sredstvo za obradu površine
- reprezentativne analitičke podatke za određivanje sveukupnog sastava nanooblika koji su dio skupa, uključujući njihovu površinsku obradu i opis upotrijebljenih analitičkih metoda.

Na temelju prethodno opisanih načela granica, potrebno je navesti obrazloženje u kojem se dokazuje da opasnosti nanooblika uključenih u skup mogu biti procijenjene zajednički. Podnositelj registracije mora također dostaviti odgovarajuće i pouzdane znanstvene dokaze na kojima se temelji obrazloženje.

4.4. Površina (specifična površina prema volumenu, specifična površina prema masi ili obje) za skupove nanooblika

4.4.1. Načela o granicama skupova nanooblika

Površina nanooblika može utjecati na procjenu opasnosti određenog nanooblika. Materijali veće površine, za koje su svi ostali parametri jednaki, pokazuju veću reaktivnost na površini nanooblika⁸. To zauzvrat može utjecati na svojstva kao što je kinetika otapanja, kao i toksičnost i ekotoksičnost.

S obzirom na učinak površine na ostala svojstva tvari, uključujući opasnost koju tvar predstavlja, podnositelj mora pri izradi svih skupova uzeti u obzir učinak površine. Podnositelj registracije mora obrazložiti zašto raspon specifičnih površina različitih nanooblika uključenih u skup ne mijenja procjenu opasnosti, procjenu izloženosti i procjenu rizika tih nanooblika. Kao najmanje, obrazloženje podnositelja registracije mora obuhvatiti sljedeće:

- Kako površina različitih nanooblika utječe na brzinu otapanja i topljivost članova skupa?
- Kako površina različitih nanooblika unutar skupa utječe na toksikokinetičko ponašanje

⁸Reaktivnost može biti normalizirana po jedinici površine. Reaktivnost po jedinici površine može ostati konstantna s povećanjem površine, iako će se ukupna reaktivnost povećati.

- kao i na sudbinu i (bio)raspoloživost članova skupa?
- Kako površina različitih nanooblika unutar skupa utječe na (eko)toksičnost članova skupa? Postoji li izravna povezanost između površine i (eko)toksičnosti?

Kada je potrebno radi procjene opasnosti, podnositelj registracije mora izraditi zasebne skupove za nanooblike velike površine i one male površine. Ove smjernice ne navode nikakve specifične brojčane granice za raspone površina unutar određenog skupa. To je zbog toga što smjernice uzimaju u obzir činjenicu da će granice ovisiti o materijalu o kojemu se radi.

4.4.2. Izvještavanje u dosjeu

S obzirom na to da skup nanooblika može obuhvaćati nanooblike različitih specifičnih površina i s obzirom na to da granice određenog skupa moraju biti jasno određene, podnositelji registracije koji izrađuju skup nanooblika moraju navesti raspon specifičnih površina obuhvaćenih određenim skupom (**minimalne i maksimalne** obuhvaćene specifične površine). Kada podnositelj registracije navede za skup raspon specifične površine prema volumenu dobiven na temelju BET mjerenja, treba navesti i podatak o kosturnoj gustoći tvari prema odjeljku 1.2. IUCLID-a. Također, potrebno je navesti podatke o metodi ili metodama upotrijebljenim za mjerenje specifične površine (prema volumenu).

Na temelju prethodno opisanih načela granica, potrebno je navesti obrazloženje u kojem se dokazuje da opasnosti nanooblika uključenih u skup mogu biti procijenjene zajednički. Podnositelj registracije mora također dostaviti odgovarajuće i pouzdane znanstvene dokaze na kojima se temelji obrazloženje.

5. Postupak registracije

Postupak registracije za tvar koja obuhvaća nanooblike u velikoj je mjeri sličan postupku za sve druge oblike tvari i opisan je u Smjernicama za registraciju [1]. Ovaj odjeljak usmjeren je na objašnjavanje glavnih specifičnosti u vezi s registracijom tvari kada su obuhvaćeni nanooblici. Pregled koraka specifičnih za nanooblike u postupku registracije naveden je u odjeljku 5.5.

Praktične upute za pripremu registracijskog dosjea koji obuhvaća nanooblike dostupne su u priručnicima *Kako izraditi registracijski dosje i dosje o PPORD-u* i *Kako pripremiti registracijske dosjee koji obuhvaćaju nanooblike* dostupne na poveznici: <http://echa.europa.eu/manuals>.

5.1. Zahtjevi obavješćivanja

Prema Uredbi REACH proizvođači i uvoznici dužni su generirati podatke i pribaviti informacije o tvarima koje proizvode ili uvoze, upotrijebiti te informacije pri procjeni rizika koji proizlaze iz proizvodnje i uporabe tih tvari te zajamčiti kontrolu rizika koje te tvari mogu predstavljati. Zatim moraju dokumentirati sve navedene informacije u registracijskom dosjeu i dostaviti ga ECHA-i.

Prema izmjenama u prilogima Uredbi REACH kako bi se uključili i nanooblici tvari, svaki proizvođač ili uvoznik nanooblika tvari mora u registracijskom dosjeu odgovarajuće tvari navesti svaki od svojih nanooblika.

Stoga, u skladu s odjeljkom 2.4. Priloga VI. Uredbi REACH, svaki podnositelj registracije ima obvezu opisati svaki nanooblik tvari koju proizvodi/uvozi i navesti te informacije u svojem registracijskom dosjeu.

Nadalje, Uredbom REACH definiraju se za svaki količinski raspon minimalne informacije koje podnositelj registracije mora dostaviti o unutarnjim svojstvima tvari. To je objašnjeno u odjeljku 4.1.1. Smjernica za registraciju [1]. Zahtjeve obavješćivanja za registriranu tvar određuje ukupni volumen svih oblika proizvedene ili uvezene tvari, uključujući sve nanooblike i ne-nanooblike. Izmjenom priloga Uredbi REACH uvedene su određene promjene zahtjeva obavješćivanja za unutarnja svojstva kada je obuhvaćen nanooblik tvari:

- Prilozi od VII. do XI. Uredbi REACH uključuju neke specifične zahtjeve obavješćivanja za nanooblike (npr. prašenje) i preinake postojećih zahtjeva u obliku mogućnosti prilagodbe.
- Informacije koje zahtijevaju članci 10. i 12. Uredbe REACH (ili članci 17. i 18. za izolirane intermedijere) i povezani prilozi moraju se navesti posebice za svaki nanooblik ili skup nanooblika. Drugim riječima, da bi se ispunili svi zahtjevi obavješćivanja za registraciju određenog količinskog raspona, potrebno je navesti informacije specifične za svaki nanooblik ili skup nanooblika.
- Informacije o uporabama: u okviru registracijskog dosjea potrebno je dostaviti informacije o proizvodnji i uporabama svakog nanooblika tvari. U dosjeu se mora jasno pokazati koje uporabe odgovaraju svakom posebnom nanoobliku ili skupu nanooblika. Registracija može obuhvatiti „podržanu daljnju uporabu” koja odgovara generiranju nanooblika iz ne-nanooblika tvari ili izmjeni nanooblika u drugi, različit nanooblik. U tom slučaju opis „podržane daljnje uporabe” u registracijskom dosjeu mora obuhvaćati informacije o karakterizaciji nanooblika utvrđene u odjeljku 2.4. Priloga VI. koje proizlaze iz te uporabe, kao i informacije o (eko)toksičnosti nužne za taj nanooblik, kako je prethodno naznačeno.

Više informacija o procesu prikupljanja informacija i generiranja podataka o nanomaterijalima može se naći u dodacima dokumenta *Smjernice o zahtjevima obavješćivanja i procjeni kemijske sigurnosti* dostupnog na poveznici: <https://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-reach>.

5.1.1. Ispunjavanje zahtjeva obavješćivanja za pojedinačne nanooblike

Kao što je navedeno u odjeljku 5.1., zahtjevi obavješćivanja koji se odnose na tvar moraju biti ispunjeni zasebno za svaki specifičan nanooblik ili skup nanooblika. Sukladno tome, za registracije koje obuhvaćaju nekoliko nanooblika, podnositelj registracije mora za svaki nanooblik i za svaki zahtjev obavješćivanja iz priloga od VII. do X. dostaviti:

- (i) studiju provedenu na tim nanooblicima ili
- (ii) studiju provedenu na drugom obliku tvari uz obrazloženje specifično za krajnju točku u kojem se objašnjava zašto su te informacije prikladne za procjenu tog određenog nanooblika ili
- (iii) relevantnu prilagodbu kako je predviđeno Prilogom XI. Uredbi REACH ili stupcem 2 relevantnih priloga od VII. do X. ili
- (iv) prijedlog ispitivanja za studiju provedenu na tom nanoobliku.

Kako bi ispunili zahtjeve obavješćivanja, podnositelji registracije moraju navesti jasnu identifikaciju i karakterizaciju nanooblika upotrijebljenih u studijama. Kada dostupne informacije o identifikaciji i karakterizaciji ispitivanog(ih) nanooblika ne mogu odgovarajuće dokazati da se studija odnosi na određeni nanooblik, potrebno je provesti dodatno ispitivanje tog nanooblika ili predložiti takvo ispitivanje (u slučaju studija potrebnih prema prilogima IX. i X. koje uključuju kralježnjake).

Kad se za ispunjavanje zahtjeva obavješćivanja za nanooblik tvari upotrijebe podatci generirani o ne-nanoobliku tvari, uvijek se mora navesti obrazloženje za tu analogiju u skladu s odjeljkom 1.5. Priloga XI. Slično tome, uporaba podataka generiranih o jednom nanoobliku tvari kako bi se ispunio zahtjev obavješćivanja za drugi nanooblik tvari, uvijek mora biti obrazložena u skladu s odjeljkom 1.5. Priloga XI. Ako je za ispunjenje zahtjeva potrebno dodatno ispitivanje, najprije se moraju razmotriti metode koje ne uključuju ispitivanje na životinjama (in silico, in chemico i in vitro). Dodatne informacije o uporabi analogije za nanomaterijale mogu se naći u ECHA-inim Smjernicama, Dodatku R.6-1: Preporuke za nanomaterijale primjenjive na Smjernice o QSAR-ovima i grupiranju kemikalija.

5.1.2. Ispunjavanje zahtjeva obavješćivanja za skupove nanooblika

Kao što je objašnjeno u odjeljku 4. ovog dokumenta, kao izuzeće od obveze dostavljanja informacija o karakterizaciji i opasnosti te informacija o izloženosti i procjeni rizika za svaki pojedinačni nanooblik, podnositelji registracije mogu registrirati pojedinačne nanooblike putem skupa nanooblika, ako se ispune dva uvjeta:

- (i) ako podnositelj ili podnositelji zahtjeva odrede jasno definirane granice za skup nanooblika u pogledu parametara karakterizacije nanooblika, koji su dio skupa
- (ii) ako podnositelj ili podnositelji zahtjeva obrazlože da se procjena opasnosti, izloženosti i rizika nanooblika može provesti zajednički.

Kad se pojedinačni nanooblici registriraju kao skup nanooblika, zahtjevi iz priloga od VII. do X. mogu se ispuniti dostavljanjem jednog skupa podataka o opasnosti koji obuhvaća sve nanooblike u tom skupu. Slično tome, zahtjeve za provedbu procjene kemijske sigurnosti za nanooblike obuhvaćene tim skupom može se ispuniti procjenom kemijske sigurnosti toga skupa nanooblika.

5.1.2.1. Jasne granice skupova nanooblika

Budući da skup obuhvaća nekoliko nanooblika, parametre karakterizacije navedene u odjeljku 2.4. Priloga VI. treba opisati u obliku raspona varijacije (npr. raspon raspodjele veličine čestica) ili kao informacije o jednoj ili nekoliko osobina (npr. opis jednog ili nekoliko oblika). Za svaki je skup nanooblika potrebno navesti informacije o svim parametrima karakterizacije navedenim u odjeljku 2.4. Priloga VI. Te se informacije mora navesti u registracijskom dosjeu kao granični sastav.

5.1.2.2. Obrazloženje za skupove nanooblika

Kao što je prethodno napomenuto, svaki skup nanooblika mora se temeljiti na posebnom obrazloženju kojim se dokazuje da se procjena opasnosti, procjena izloženosti i procjena rizika za nanooblike u tom skupu može provesti zajednički. Obrazloženje se mora odnositi na sve primjenjive zahtjeve obavješćivanja i uvijek mora biti potkrijepljeno popratnim podatcima. Točnije, obrazloženje mora ispunjavati sljedeće uvjete:

- Obrazloženje se mora odnositi na svaku značajku navedenu u odjeljku 2.4. Priloga VI. zasebno.
- Obrazloženje mora biti potkrijepljeno znanstvenim dokazima da se zahtjevi obavješćivanja iz priloga od VII. do X. (fizikalno-kemijska svojstva, sudbina u okolišu, svojstva ekotoksičnosti i toksičnosti) za nanooblike koji su u granicama skupa nanooblika mogu zajednički procijeniti. Za svaku značajku obrazloženje mora sadržavati sažetak popratnih podataka.
- Svaki znanstveni dokaz na koji se obrazloženje oslanja treba dostaviti u obliku (detaljnog) sažetka studije.
- U obrazloženju se za svaku značajku mora objasniti kako znanstveni dokazi pokazuju da se svi nanooblici u skupu mogu zajednički procijeniti. To objašnjenje mora sadržavati dokaz da su nanooblici upotrijebljeni za generiranje popratnih podataka reprezentativni za sve nanooblike obuhvaćene granicama tog skupa.

5.1.2.3. Podatci iz priloga VII. - X. za skupove nanooblika

Nakon što se skup nanooblika odredi i znanstveno obrazloži, potrebno je generirati informacije iz priloga od VII. do X. primjenjive za skup nanooblika. Informacije koje treba dostaviti za svaki zahtjev obavješćivanja za skup nanooblika iste su kao i one opisane u odjeljku 5.1.1.

Registracija nekoliko nanooblika kao skup sličnih nanooblika omogućuje da se svi zahtjevi obavješćivanja iz priloga od VII. do X. ispune dostavljanjem jednog skupa podataka za sve nanooblike u tom skupu. Stoga se svaka dostavljena studija mora provesti na jednom od nanooblika koji su obuhvaćeni skupom nanooblika. Podnositelji registracije moraju navesti jasnu identifikaciju i punu karakterizaciju nanooblika upotrijebljenih u studiji.

Kad se za ispunjavanje zahtjeva obavješćivanja koji se odnose na skup nanooblika koristi studija provedena na ne-nanoobliku tvari ili na nanoobliku koji nije obuhvaćen skupom, uvijek se mora navesti obrazloženje za tu analogiju u skladu s odjeljkom 1.5. Priloga XI. Dodatne informacije o uporabi analogije za nanomaterijale mogu se naći u ECHA-inim Smjernicama, Dodatku R.6-1: Preporuke za nanomaterijale primjenjive na Smjernice o QSAR-ovima i grupiranju kemikalija.

5.2. Zajednička dostava podataka

Bez obzira na to jesu li podnositelji registracije odlučili dostaviti informacije za pojedinačne nanooblike, skupove nanooblika ili kombinaciju tih dviju kategorija, Uredbom REACH zahtijeva se da svi podnositelji registracije iste tvari dostave svoje registracije u istoj zajedničkoj dostavi i da surađuju na strategiji registracije kako bi se izbjeglo nepotrebno udvostručavanje ispitivanja te smanjili troškovi.

Informacije koje je potrebno navesti u skladu s Prilogom VI., uključujući karakterizaciju nanooblika, svaki podnositelj registracije mora uvijek navesti zasebno u svojem IUCLID dosjeu. Informacije iz priloga od VII. do X. mogu se dostaviti zajednički u dosjeu vodećeg podnositelja registracije u ime članova-podnositelja registracije. Druga je mogućnost da svaki podnositelj registracije zasebno dostavi te informacije putem mehanizma izuzimanja (vidjeti i odjeljak 5.2.3. ovih Smjernica). U svakom od tih slučajeva mora biti jasno koje se informacije odnose na koji nanooblik ili skup nanooblika.

U sljedećim pododjeljcima navedene su specifičnosti registracije tvari koje obuhvaćaju nanooblike u zajedničkoj dostavi kad se ona odnosi na pojedinačne nanooblike i na skupove nanooblika.

5.2.1. Registracija pojedinačnih nanooblika u zajedničkoj dostavi

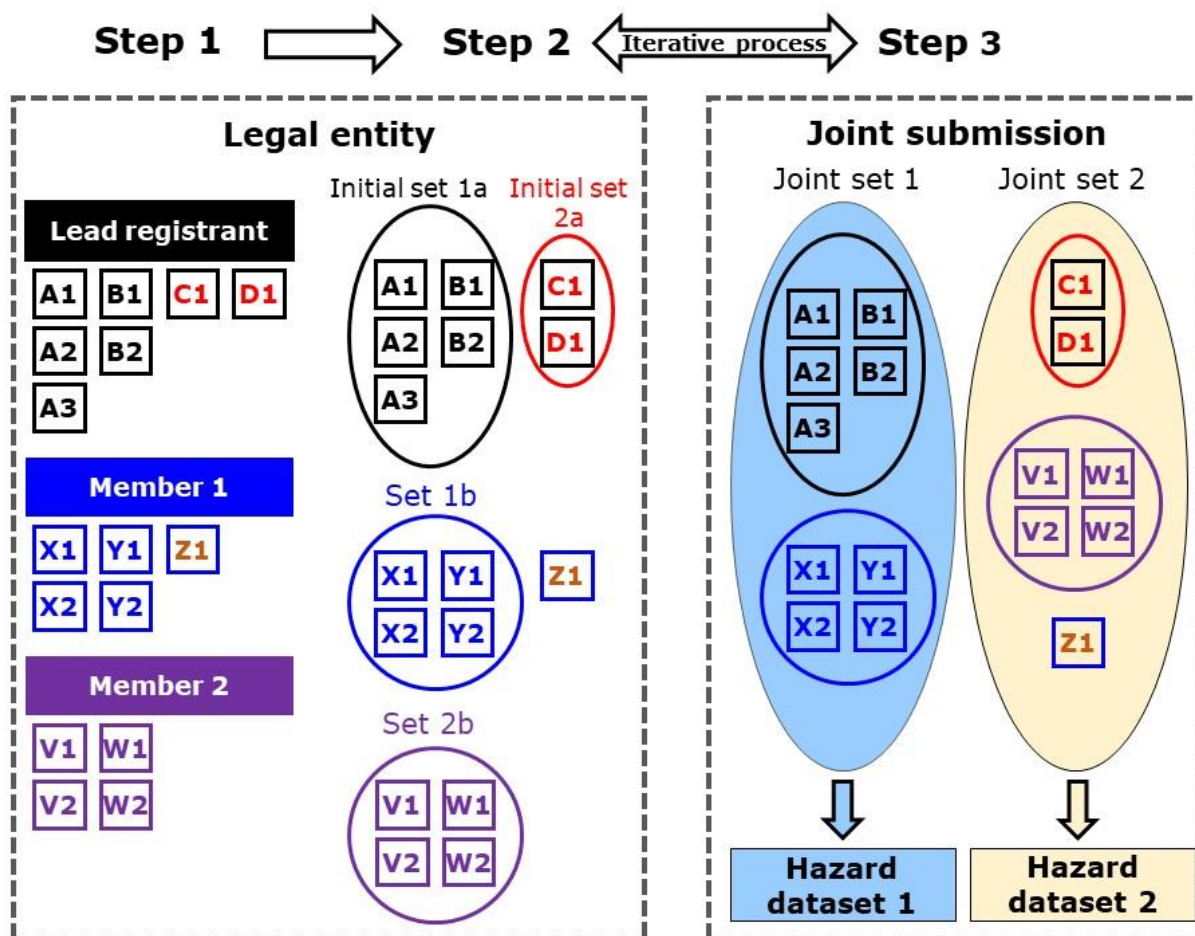
Pri registraciji pojedinačnog nanooblika ne smije postojati varijabilnost parametara karakterizacije iz Priloga VI. za taj nanooblik, osim varijabilnosti od serije do serije nanooblika koja proizlazi iz specifičnog procesa proizvodnje, kako je definirano u odjeljku 3.1. ovog dokumenta. To znači da se, primjerice, dva nanooblika proizvedena dvama različitim procesima proizvodnje ne mogu smatrati istim nanooblikom (vidjeti i odjeljak 3.1. o definiciji nanooblika).

Kako je opisano u odjeljku 3., različiti procesi proizvodnje mogu rezultirati gotovo identičnim značajkama (karakterizatorima). Ti različiti nanooblici mogu biti registrirani kao dio skupa nanooblika. U takvim će slučajevima kreiranje skupa nanooblika biti jednostavno jer će varijacija različitih značajki biti mala (vidjeti odjeljak 4.). Što je manja varijacija, jednostavnije je obrazložiti zašto su različiti nanooblici obuhvaćeni istim skupom.

Ako nanooblici ispunjavaju uvjete opisane u prethodnom odjeljku 5.1.2, podnositelj(i) registracije mogu razmotriti mogućnost da sve te nanooblike obuhvate jednim skupom ili nekoliko skupova nanooblika. U protivnom, zahtjeve obavješćivanja treba ispuniti zasebno za svaki nanooblik tvari.

5.2.2. Registracija skupova nanooblika u zajedničkoj dostavi

U ovom se odjeljku daje pregled kako definirati skupove nanooblika u zajedničkoj dostavi i koje su obveze supodnositelja registracije u pogledu izvješćivanja. Detaljne informacije o tome kako se to izvješćivanje provodi u IUCLID-u navedene su u odgovarajućem priručniku za IUCLID. Slika 4. daje prikaz procesa za identifikaciju nanooblika i definiranja skupova nanooblika.



Slika 4. Shematski prikaz koraka za identifikaciju nanooblika, definiranje inicijalnih skupova na razini svake pravne osobe i na razini zajedničke dostave (granični sastavi tvari) i naposljetku dostave skupova podataka (podatci prema prilogima od VII. do XI. Uredbi REACH). Na slici 4., svaki kvadratić s kombinacijom slova i brojke predstavlja nanooblik. Nanooblici s istom kombinacijom slova i brojke označavaju nanooblike za koje odgovarajući podnositelj registracije smatra da se zajednička procjena opasnosti, izloženosti i rizika može obrazložiti. Crni, crveni, plavi i ljubičasti eliptični oblici / kružići predstavljaju skup nanooblika kako ga je svaki podnositelj registracije prijavio u svojem dosjeu u skladu s Prilogom VI. Uredbi REACH. Nanooblik Z1 predstavlja pojedinačni nanooblik za koji odgovarajući podnositelj registracije ne može obrazložiti procjenu opasnosti, izloženosti i rizika zajedno s drugim nanooblicima koje proizvodi ili uvozi.

Zajednički skup 1 (eliptičan oblik sa svjetloplavom pozadinom) predstavlja skup nanooblika za koje se, prema dogovoru raznih podnositelja registracije, dostavlja zajednički skup informacija o opasnosti u skladu s prilogima od VII. do X. Uredbi REACH (skup nanooblika opisanih u graničnom sastavu) te procjena izloženosti i rizika. Taj granični sastav definiran je radi povezivanja potpunog skupa podataka o opasnosti (skup podataka o opasnosti 1) i nanooblika A1, A2, A3, B1, B2, X1, X2, Y1 i Y2 (prijavljenih kao skup 1a i 1b u dosjeima vodećeg podnositelja, odnosno 1. člana) i izrade obrazloženja da se za te oblike procjenu opasnosti, procjenu izloženosti i procjenu rizika tih nanooblika može provesti zajednički. To se po analogiji odnosi na zajednički skup 2 (eliptičan oblik sa žutom pozadinom) i skup podataka o opasnosti 2. Skup podataka o opasnosti 2 primjenjiv je na nanooblike C1, D1, V1, V2, W1, W2 i Z1.

1. korak: identifikacija svakog proizvedenog ili uvezenog nanooblika

Svaki podnositelj registracije (1. i 2. član i vodeći podnositelj registracije na slici 4.) mora najprije identificirati nanooblike (npr. A1, A2, X1, V2 itd.) koje proizvodi/uvozi. Članovi bi također trebali raspraviti o uključivanju nanooblika nastalih u daljnjim uporabama koje zajednički podržavaju. Svaki kvadratić na slici 4. predstavlja nanooblik (vidjeti odjeljak 3.).

2. korak: prijava nanooblika u skladu s Prilogom VI. Uredbi REACH

Prema Prilogu VI. Uredbi REACH, svaki podnositelj registracije mora opisati nanooblike koje proizvodi ili uvozi. Podnositelj registracije može izraditi skup nanooblika zajedno ako smatra da može obrazložiti zajedničku provedbu procjene opasnosti, izloženosti i rizika tih nanooblika. Primjerice, na slici 4. vodeći podnositelj registracije prijavljuje dvije skupine nanooblika za koje smatra da je procjenu opasnosti, izloženosti i rizika tih nanooblika moguće provesti zajedno. Prvi i drugi član prijavili su jednu skupinu nanooblika za koje smatraju da je procjenu opasnosti, izloženosti i rizika tih nanooblika moguće provesti zajedno. Prvi član također smatra da ima zaseban nanooblik Z1.

3. korak: zajednička dostava informacija o opasnosti u skladu s prilogima od VII. do X. Uredbi REACH

U tom posebnom slučaju supodnositelji registracije složili su se da se njihovi pojedinačni nanooblici, prijavljeni u skladu s Prilogom VI., mogu spojiti u jedan ili više skupova nanooblika. To znači da su za svaki skup nanooblika u zajedničkoj dostavi smatrali da se za obuhvaćene nanooblike procjena opasnosti, izloženosti i rizika može provesti zajednički. Podnositelji registracije moraju osigurati da svaki skup nanooblika ispunjava uvjete utvrđene u prethodnom odjeljku 5.1.2.

U svakom graničnom sastavu odgovarajućeg skupa nanooblika vodeći podnositelj registracije navest će:

- jasan opis granice skupa nanooblika, kako je opisano u prethodnom odjeljku 5.1.2.1.
- obrazloženje zašto se procjena opasnosti, procjena izloženosti i procjena rizika svih nanooblika u skupu može provesti zajednički, kako je opisano u prethodnom odjeljku 5.1.2.1.

Konačno, za svaki skup nanooblika vodeći podnositelj registracije mora navesti odgovarajuće informacije iz priloga od VII. do X. te procjenu izloženosti i rizika (na slici 4. skup podataka o opasnosti 1 za zajednički skup 1 te skup podataka o opasnosti 2 za zajednički skup 2), tako da bude jasno koje se informacije odnose na koji skup nanooblika.

Svaki supodnositelj registracije mora u svojem registracijskom dosjeu prijaviti skup(ove) nanooblika na koje se oslanja pri ispunjavanju zahtjeva obavješćivanja u pogledu opasnosti u skladu s prilogima od VII. do X. Uredbi REACH te procjenu izloženosti i rizika. Svaki supodnositelj registracije mora povezati svoje nanooblike prijavljene u skladu s Prilogom VI. s odgovarajućim informacijama o opasnosti dostavljenim za odgovarajući skup nanooblika u skladu s prilogima od VII. do X. Ta se veza mora uspostaviti upućivanjem na granični sastav odgovarajućeg skupa nanooblika prijavljen u dosjeu vodećeg podnositelja registracije.

5.2.3. Uvjeti za dostavu podataka odvojeno od zajednički dostavljenih podataka

Kako je opisano u Smjernicama za registraciju [1], cilj načela „jedna tvar, jedna registracija” jest dostava jednog skupa informacija iz priloga od VII. do X. po tvari. Međutim, ako je zadovoljen barem jedan od uvjeta navedenih u članku 11. stavku 3. Uredbe REACH, podnositelj registracije može zasebno dostaviti dio podataka ili sve podatke iz registracijskog dosjea putem mehanizma izuzimanja. To se opće načelo primjenjuje i na zajedničku dostavu podataka za tvari koje obuhvaćaju nanooblike. Međutim, kad se radi o konceptu skupova nanooblika, vrijede posebna pravila (odjeljak 5.2.3.2.).

No, za razliku od ne-nanooblika tvari, kada registracija obuhvaća nanooblike, registracijski dosje mora sadržavati informacije specifične za svaki nanooblik (ili skup nanooblika) za svaki primjenjivi zahtjev obavješćivanja. To rezultira određenim posebnim scenarijima koji su objašnjeni u nastavku.

5.2.3.1. Registracija pojedinačnih nanooblika u zajedničkoj dostavi

Kad se nanooblik registrira kao pojedinačni nanooblik, očekuje se da se odnosi na aktivnost proizvodnje/uvoza određenog podnositelja registracije i da kao takav uključuje svoje specifične informacije iz priloga od VII. do X. (vidjeti odjeljak 5.2.1.). Informacije iz priloga od VII. do X. za taj nanooblik mogu se upotrijebiti samo kako bi se ispunili zahtjevi obavješćivanja za drugi nanooblik ili skup nanooblika, ako je to znanstveno obrazloženo u dosjeu.

U tom slučaju, ako je nanooblik registriran kao pojedinačni nanooblik, a ta je informacija relevantna samo za jednog od supodnositelja registracije, podnositelji registracije moraju odlučiti kako dostaviti informacije iz priloga od VII. do X. za taj konkretni nanooblik. Podnositelji registracije moraju odlučiti hoće li taj konkretni nanooblik obuhvatiti zajednički dostavljenim informacijama u dosjeu vodećeg podnositelja registracije, bez obzira na to što je relevantan samo za jednog supodnositelja registracije, ili će taj supodnositelj registracije preuzeti zadatak zasebnog dostavljanja svih informacija o tom nanoobliku putem mehanizma izuzimanja. U slučaju da se upotrijebi mehanizam izuzimanja, informacije koje će se zasebno dostaviti obuhvatit će sve informacije iz priloga od VII. do X. koje odgovaraju nanoobliku u količinskom rasponu podnositelja registracije, ali i rezultirajuće razvrstavanje i označavanje, zaključke o opasnosti i procjenu sigurnosti.

5.2.3.2. Registracija skupa nanooblika u zajedničkoj dostavi

Kada se nanooblik registrira kao skup nanooblika, postoje dvije mogućnosti: i. skup nanooblika dogovoren je na razini zajedničke dostave; ii. skup nanooblika definiraju samo (a) posebni supodnositelj(i) registracije. Savjet za te dvije okolnosti naveden je u nastavku:

- (i) Temeljno načelo za registraciju nanooblika tvari s pomoću skupa nanooblika jest da se opasnosti, izloženost i rizik svih nanooblika uključenih u skup mora procijeniti zajednički. Stoga, ako se u zajedničkoj dostavi upotrijebi pristup izrade skupa nanooblika, podnositelj registracije koji se oslanja na taj skup pri registraciji svojih nanooblika mora se upućivanjem pozvati na sve informacije koje je vodeći podnositelj registracije zajednički dostavio za taj skup nanooblika kako bi se ispunili zahtjevi iz priloga od VII. do X. Podnositelj registracije koji se oslanja na skup nanooblika dostavljen zajednički, ne može zasebno dostaviti nijednu informaciju traženu u skladu s priložima od VII. do X.
- (ii) Ako je određeni podnositelj ili ako su podnositelji registracije sami definirali skup nanooblika, potrebno je odlučiti je li taj konkretni skup nanooblika već obuhvaćen ili hoće li biti obuhvaćen zajednički dostavljenim informacijama u dosjeu vodećeg podnositelja registracije, bez obzira na to što je relevantan samo za jednog ili nekoliko supodnositelja registracije, ili hoće li relevantni supodnositelj(i) registracije na sebe preuzeti zadatak zasebnog dostavljanja svih informacija o tom skupu nanooblika putem mehanizma izuzimanja. U slučaju da se upotrijebi mehanizam izuzimanja, informacije koje treba zasebno dostaviti moraju obuhvaćati sve informacije iz priloga od VII. do X. koje odgovaraju skupu nanooblika u količinskom rasponu podnositelja registracije, obrazloženje za izradu skupa, ali i rezultirajuće razvrstavanje i označavanje, procjenu opasnosti, procjenu izloženosti i procjenu rizika. Ako je skup nanooblika relevantan za više od jednog supodnositelja registracije, a relevantni supodnositelj(i) registracije dostavit će odgovarajuće informacije zasebno, ključno je da te dostavljene informacije budu jednake.

Upute o tome kako prijaviti informacije u različitim scenarijima mogu se pronaći u priručniku „Kako pripremiti registracijske dosjee koji obuhvaćaju nanooblike“ dostupnom na poveznici: <http://echa.europa.eu/manuals>.

5.3. Povjerljivost i elektronički javni pristup registracijskim podacima

U skladu s člankom 119. Uredbe REACH, ECHA je obvezna objaviti određene informacije iz registracijskih dosjea na svojoj internetskoj stranici. Za dijelove tih informacija, navedene u članku 119. stavku 2., podnositelji registracije mogu zatražiti povjerljivost dostavljanjem obrazloženja zašto bi takva objava bila potencijalno štetna za poslovne interese podnositelja registracije ili drugih zainteresiranih strana te plaćanjem naknade.

Smatra se da većina informacija o karakterizaciji nanooblika potrebnih u skladu s Prilogom VI. Uredbi REACH pripada informacijama koje su dostupne u sigurnosno-tehničkim listovima. Za takve se informacije može zatražiti povjerljivost u skladu s člankom 119. stavkom 2. točkom (d) Uredbe REACH.

(Detaljni) sažetak studije provedene na nanomaterijalu može se smatrati povjerljivim u skladu s člankom 119. stavkom 2. točkom (c) Uredbe REACH. Takav zahtjev za povjerljivošću ne obuhvaća sve informacije navedene u sažetku studije. U skladu s člankom 119. stavkom 1. točkom (d) i člankom 119. stavkom 1. točkom (e) Uredbe REACH, rezultati studije objavljuju se uvijek, čak i kad se (detaljni) sažetak studije smatra povjerljivim.

Dodatne informacije o zahtjevima za povjerljivošću i objavljivanju mogu se pronaći u priručniku „Širenje informacija i povjerljivost u skladu s Uredbom REACH“ koji je dostupan na poveznici <http://echa.europa.eu/manuals>.

5.4. Ažuriranje registracije koja obuhvaća nanooblike

U slučajevima kada je registraciju tvari potrebno ažurirati kako bi se obuhvatili dodatni nanooblici, valja odrediti jesu li ti dodatni nanooblici obuhvaćeni trenutnim registracijskim dosjeom ili se oni (i) smatraju zasebnim nanooblicima i tako su registrirani; (ii) registrirani su kao novi skup nanooblika ili (iii) mogu li se uključiti u već postojeći skup nanooblika izmjenom već registriranog skupa.

Ako se nanooblici dodaju dosjeu zajedničke dostave kao zasebni nanooblici ili kao novi skup nanooblika, oni neće utjecati na već registrirani skup nanooblika. Pri prijavi novih nanooblika ili skupova nanooblika, valja imati na umu da nanooblik može pripadati samo jednom skupu sličnih nanooblika. Slično kao i za postojeći skup, moraju se registrirati uključivanjem u dosje odgovarajuće karakterizacije skupa, obrazloženje skupa i informacija iz priloga od VII. do X. koje se odnose na taj skup.

Ako se nanooblici dodaju registraciji već postojećeg skupa nanooblika, podnositelj registracije mora osigurati da se nanooblici uklapaju u jasno definirane granice značajki tog postojećeg skupa. Ako to nije slučaj, podnositelj registracije mora analizom utvrditi mogu li se granice skupa proširiti a da to ne utječe na zajedničku procjenu opasnosti, procjenu izloženosti i procjenu rizika svih nanooblika obuhvaćenih tim skupom. Ta se analiza mora odražavati u obrazloženju navedenom za taj skup.

Ako se postojeći zajednički skup nanooblika izmijenjen kako bi se promijenile granice značajki, relevantne dosjee supodnositelja registracije treba ažurirati tako da uključe tu promjenu. Slično tome, ako se promijenjene informacije relevantne za skup (npr. nove informacije koje utječu na zahtjeve obavješćivanja iz priloga od VII. do X., informacije o uporabama, izloženosti, volumenima itd.), dosje se mora ažurirati tako da uključi tu promjenu u relevantnom dosjeu.

5.5. Pregled glavnih koraka u registraciji tvari koje obuhvaćaju nanooblike

U nastavku su sažeti glavni koraci u registraciji tvari koja obuhvaća nanooblike. Proces u 2. koraku je iterativan, pri čemu su odluke o registraciji nanooblika kao pojedinačnih nanooblika ili skupova nanooblika te zajedničko dostavljanje informacija iz priloga od VII. do X. međusobno blisko povezani.

1. korak

Svaki podnositelj registracije identificira svaki specifičan nanooblik koji proizvodi ili uvozi te dostupne podatke o unutarnjim svojstvima tih nanooblika.

2. korak

Nakon što svaki podnositelj registracije identificira nanooblike, svi supodnositelji registracije moraju raspraviti i dogovoriti se o strategiji registracije te donijeti odluku:

- (i) o pristupu registraciji nanooblika podnositelja registracije kao pojedinačnih nanooblika ili putem skupa sličnih nanooblika ili kombinacijom tih dviju metoda
- (ii) koji će nanooblik ili skup nanooblika biti obuhvaćen zajedničkom dostavom, tj. zajednički dostavljenim podacima iz priloga od VII. do X. i koji će nanooblik ili skup nanooblika određeni podnositelj registracije dostaviti zasebno.

Kada dogovaraju strategiju registracije, podnositelji registracije moraju razmotriti pitanja u vezi s razmjenom povjerljivih poslovnih informacija. Formiranje skupova nanooblika i zajednička dostava podataka iz priloga VII. do X. zahtijevat će razmjenu informacija o karakterizaciji nanooblika koji se registriraju te o materijalu ili materijalima upotrijebljenim u ispitivanju radi ispunjavanja zahtjeva obavješćivanja. Kako bi izbjegli otkrivanje povjerljivih poslovnih informacija, podnositelji registracije moraju razmotriti za to odgovarajuće mehanizme (npr. imenovanje povjerenika).

3. korak

Podnositelji registracije slažu se u pogledu podataka koje treba zajednički dostaviti i pristupa o generiranju podataka ako se pokaže da podatci nedostaju. Zajednički dostavljeni podatci mogu biti reprezentativni za dotični(e) pojedinačni(e) nanooblik(e) i/ili skup(ove) nanooblika.

4. korak

Vodeći podnositelj registracije dostavlja dosje sa zajedničkim podacima koji obuhvaćaju nanooblike ili skupove nanooblika za koje je dogovoreno da će biti dostavljeni zajedno. Za svaki nanooblik ili skup nanooblika obuhvaćen zajedničkom dostavom, vodeći podnositelj registracije navodi zasebni granični sastav, kojim se karakterizira nanooblik ili skup nanooblika, te informacije o vodećem podnositelju registracije prema Prilogu VI. Za granične sastave koji se odnose na skupove nanooblika, mora se uključiti obrazloženje. Granični sastav naveden u dosjeu mora biti jasno povezan s odgovarajućim informacijama iz priloga od VII. do X.

5. korak

Supodnositelji registracije dostavljaju svoje registracijske dosjee. Ako se zajednički dostavljene informacije odnose na sve njihove nanooblike, u svojem registracijskom dosjeu moraju navesti samo karakterizaciju svojih nanooblika u skladu s Prilogom VI. kao pojedinačnih nanooblika ili skupova nanooblika. Nadalje, svaki od njihovih nanooblika ili skupova nanooblika mora upućivati na odgovarajući granični sastav u glavnom registracijskom dosjeu kako bi se uspostavila veza s podacima iz priloga od VII. do X., a u slučaju skupa nanooblika, s obrazloženjem za zajednički skup nanooblika.

Ako supodnositelj registracije odluči zasebno dostaviti informacije za neki od nanooblika svoje tvari, to mora provesti putem mehanizma izuzimanja, kako je predviđeno člankom 11. stavkom 3. Uredbe REACH. U tom će slučaju supodnositelj registracije u svojem dosjeu navesti granični sastav ili sastave koji karakteriziraju nanooblik ili skup nanooblika za koji dostavlja zasebne informacije iz priloga od VII. do X.

Reference

- [1] ECHA „Smjernice o registraciji”, [na internetu]. Dostupno na : : <http://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-reach>.
- [2] ECHA, „Smjernice za identifikaciju i nazive tvari prema uredbama REACH i CLP”, [na internetu]. Dostupno na : : <http://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-reach>.
- [3] ECHA „Dodatak R.6-1: Preporuke za nanomaterijale primjenjive na Smjernice o QSAR-ovima i grupiranju kemikalija” [na internetu]. Dostupno na : : <https://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment>.
- [4] ECHA „Dodatak R7-1 Preporuke za nanomaterijale primjenjive na poglavlje R7.a Smjernice o pojedinim krajnjim točkama”, [na internetu]. Dostupno na : : <http://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment>.
- [5] ECHA „Dodatak R7-1 Preporuke za nanomaterijale primjenjive na poglavlje R7.b Smjernice o pojedinim krajnjim točkama” [na internetu]. Dostupno na : : <http://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment>.
- [6] ECHA „Dodatak R7-2 Preporuke za nanomaterijale primjenjive na poglavlje R7.c Smjernice o pojedinim krajnjim točkama” [na internetu]. Dostupno na : : <http://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment>.
- [7] ECHA, „ECHA-ina pitanja i odgovori o nanooblicima” [na internetu]. Dostupno na : : <https://echa.europa.eu/support/qas-support/browse/-/qa/70Qx/view/scope/REACH/Nanofoms+of+substances>.
- [8] EUROPSKA KOMISIJA „Preporuke Komisije od 18. listopada 2011. o definiciji nanomaterijala” [na internetu]. Dostupno na : : <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32011H0696>.
- [9] H. Rauscher, G. Roebben, A. Mech, N. Gibson, V. Kestens, T. P. J. Linsinger i J. R. Sintes „Pregled pojmova i izraza upotrijebljenih u definiciji nanomaterijala Europske komisije. Ured za publikacije Europske unije, Luksemburg, EUR 29647 EN, doi: 10.2760/459136, JRC113469”, JRC, 2019.
- [10] A. e. a. Mech, „A. Mech et al., The NanoDefine Methods Manual. EUR 29876 EN, Ured za publikacije Europske unije, Luksemburg, ISBN 978-92-76-11950-0, doi: 10.2760/79490, JRC117501”, 2020.
- [11] C. Gaillard, A. Mech, W. Wohlleben, F. Babick, V. Hodoroaba, A. Ghanem, S. Weigel i H. Rauscher „A technique-driven materials categorisation scheme to support regulatory identification of nanomaterials”, *Nanoscale Adv.*, svezak 1, br. 2, str. 781-791, 2019.
- [12] NanoDefine „NanoDefiner e-tool” [na internetu]. Dostupno na : : <http://www.nanodefine.eu/index.php/nanodefiner-e-tool>.
- [13] Joint Committee for Guides in Metrology „JCGM 100:2008, GUM 1995. s manjim izmjenama. Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement” 2008. [na internetu]. Dostupno na : : https://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf.
[pristupljeno: lipanj 2019.]

- [14] ISO „ISO/TR 16196:2016. Nanotehnologije – kompilacija i opis pripreme uzoraka i metode doziranja za inženjeringom dobivene i proizvedene nanomaterijale”.
- [15] OECD „OECD/ENV/JM/MONO(2012)40. Smjernice za pripremu uzoraka i dozimetriju za ispitivanje sigurnosti proizvedenih nanomaterijala” 2012.
- [16] ISO „ISO 14488:2007. Materijali koji sadrže čestice – uzorkovanje i razdvajanje uzoraka radi određivanja svojstava čestica”, 2007.
- [17] T. Uusimäki i P. Hallegot „Protokoli za pripremu proizvoda za mikroskopske metode” [na internetu]. Dostupno na: : http://www.nanodefine.eu/publications/reports/NanoDefine_TechnicalReport_D2.4.pdf.
- [18] NIOSH „NIOSH-ov priručnik analitičkih metoda. MJERENJE VLAKANA” [na internetu]. Dostupno na: : <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/chapter-l.pdf>.
- [19] ISO, „ISO/TS 80004-2 Nanotehnologije – Rječnik – Dio 2.: Nanoobjekti: nanočestica, nanovlakno i nanopločica” [na internetu].
- [20] ISO, „ISO/TS 80004-1: Nanotehnologije – Rječnik – Dio 1.: Osnovni pojmovi” [na internetu].
- [21] C. Tran, S. Hankin, B. Ross, R. Aitken i 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. [na internetu]. Dostupno na: : [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 i M. Matsumura „Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases” *Journal of Catalysis*, svezak 203, br. 1, str. 82-86, 2001.
- [23] C. Giannini, M. Ladisa, D. Altamura, D. Siliqi, T. Sibillano i L. D. Caro „X-ray Diffraction: A Powerful Technique for the Multiple-Length-Scale Structural Analysis of Nanomaterials” *Crystals*, svezak 6, br. 8, 2016.
- [24] L. M. Moreau, D.-H. Ha, H. Zhang, R. Hovden, D. A. Muller i 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*, svezak 25, br. 12, str. 2394-2403, 2013.
- [25] D. L. Bish i S. Howard, „Quantitative phase analysis using the Rietveld method”, *Journal of Applied Crystallography*, svezak 21, str. 86-91, 1988.
- [26] „DaNa2.0 (Podatci i saznanja o nanomaterijalima) mrežno mjesto.” [na internetu]. Dostupno na: : <https://nanopartikel.info/en/nanoinfo/cross-cutting/993-coatings-cross-cutting-section>. [pristupljeno: lipanj 2019.].
- [27] Projekt NANOREG [na internetu]. Dostupno na: : <https://www.rivm.nl/en/about-rivm/mission-and-strategy/international-affairs/international-projects/nanoreg>.
- [28] ISO „ISO/TR 14187:2011. Površinska kemijska analiza – karakterizacija materijala s nanostrukturom”, 2011. [na internetu].
- [29] L. Rösch, P. John i R. Reitmeier, Silicon Compounds, Organic. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry., 2000.
- [30] W. Wohlleben, J. B. A. Mielke i sur. „Reliable nanomaterial classification of powders using the volume-specific surface area method”, *J Nanopart Res*, svezak 19, br. 61, 2017.

- [31] ISO „ISO 9277:2010. Određivanje specifične površine krutina plinskom adsorpcijom. BET metoda.” [na internetu].
- [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.*, svezak 87, br. 9-10, str. 1051-1069, 2015.
- [33] ECHA „Smjernice o zahtjevima obavješćivanja i procjeni kemijske sigurnosti, poglavlje R.7a: Smjernice o pojedinim krajnjim točkama” [na internetu]. Dostupno na: : <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 i A. Hendriks, „Cellular uptake of nanoparticles as determined by particle properties, experimental conditions, and cell type”, *Environmental Toxicology and Chemistry*, svezak 33, br. 3, str. 481-492, 2014.
- [35] G. Oberdörster, A. Maynard, K. Donaldson, V. Castranova, J. Fitzpatrick, K. Ausman, J. Carter, B. Karn, W. Kreyling, D. Lai, S. Olin, N. Monteiro-Riviere, D. Warheit i H. Yang, „Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy”, *Particle and Fibre Toxicology*, svezak 2, br. 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 i R. Landsiedel „A decision-making framework for the grouping and testing of nanomaterials (DF4nanoGrouping)”, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, svezak 71, br. 2, Suplement, str. S1 – S27, 2015.
- [37] ECETOC, „Sintetski amorfnj silicij. JACC IZVJEŠĆE ECETOC-a br. 51”, [na internetu]. Dostupno na: : <http://www.ecetoc.org/publication/jacc-report-51-synthetic-amorphous-silica>.
- [38] US-EPA, „Informativni list: Materijali nanoveličine”, [na internetu]. Dostupno na: : <https://www.epa.gov/reviewing-new-chemicals-under-toxic-substances-control-act-tsca/fact-sheet-nanoscale-materials>.
- [39] ECHA, „Procjena opasnosti nanomaterijala za ljudsko zdravlje i okoliš - Najbolje prakse za podnositelje registracije iz Uredbe REACH - Drugi sastanak GAARN-a”, 2013. [na internetu]. Dostupno na: : http://echa.europa.eu/documents/10162/5399565/best_practices_human_health_environment_nano_en.pdf.

**EUROPSKA AGENCIJA ZA KEMIČALIJE
TELAKKAKATU 6, P.P. 400,
FI-00121 HELSINKI, FINSKA
ECHA.EUROPA.EU**