

TEXTE

52/2010

Emission von Nanopartikeln aus ausgewählten Produkten in ihrem Lebenszyklus

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Förderkennzeichen 3708 61 300
UBA-FB 001395

Emission von Nanopartikeln aus ausgewählten Produkten in ihrem Lebenszyklus

von

**Dr. Thomas Kuhlbusch
Carmen Nickel**

Institut für Energie und Umwelttechnik (IUTA) e.V.,
Bereich „Luftreinhaltung & Nachhaltige Nanotechnologie“

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

UMWELTBUNDESAMT

Diese Publikation ist ausschließlich als Download unter <http://www.uba.de/uba-info-medien/4028.html> verfügbar. Hier finden Sie auch eine deutsche und eine englische Kurzfassung.

Die in der Studie geäußerten Ansichten
und Meinungen müssen nicht mit denen des
Herausgebers übereinstimmen.

ISSN 1862-4804

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 14 06
06813 Dessau-Roßlau
Tel.: 0340/2103-0
Telefax: 0340/2103 2285
E-Mail: info@umweltbundesamt.de
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>
<http://fuer-mensch-und-umwelt.de/>

Redaktion: Fachgebiet III 2.3 K Chemische Industrie, Energieerzeugung
Dr. Wolfgang Dubbert

Dessau-Roßlau, Oktober 2010

Berichts-Kennblatt

1. Berichtsnummer UBA-FB 001395	2. -	3. -
4. Titel des Berichts Emission von Nanopartikeln aus ausgewählten Produkten in ihrem Lebenszyklus		
5. Autoren Dr. rer. nat. Thomas Kuhlbusch Dipl. Umweltwis. Carmen Nickel		8. Abschlussdatum November 2009
		9. Veröffentlichungsdatum Oktober 2010
6. Durchführende Institution Institut für Energie und Umwelttechnik (IUTA) e.V. Bereich „Luftreinhaltung und Nachhaltige Nanotechnologie“ Bliersheimer Str. 60 47229 Duisburg		10. UFOPLAN-Nr. 3708 61 300
		11. Seitenzahl 120
		12. Literaturangaben 124
		13. Tabellen und Diagramme 8
7. Fördernde Institution Umweltbundesamt Postfach 1406 06813 Dessau-Roßlau		14. Abbildungen 13
15. Zusätzliche Angaben		
16. Zusammenfassung Im Rahmen des UFOPLAN 2008 wurde eine Literaturstudie vom Umweltbundesamt - FKZ 3708 61 300 - in Auftrag gegeben, die den jetzigen Stand des Wissens und den Forschungsbedarf im Bereich der Emission von nanoskaligen Partikeln aus Produkten im Verlauf ihres Lebenszyklus und ihre mögliche ökologische Relevanz zusammenfassen soll. Hierfür wurden Informationen zu nanoskaligem Silber, nanoskaligem Titandioxid, nanoskaligem Carbon Black, nanoskaligem Ceroxid - speziell für Wischtücher, Außenwandfarben, Füllstoff in Reifen und Additive im Kraftstoff - zusammengetragen und bewertet. Mögliche Messtechniken und Messmethoden für unterschiedliche Messgrößen und Matrices zur Untersuchung der Freisetzung und Charakterisierung von Nanostrukturen und deren Verhalten in der Umwelt wurden in einem Abschnitt gesondert zusammengefasst. Im Verlauf des Lebenszyklus kann eine Freisetzung von nanoskaligen Materialien aus Produkten in die Umwelt an unterschiedlichen Abschnitten erfolgen. Während der Produktion, Weiterverarbeitung, Transport, beim Gebrauch oder bei der Entsorgung von Materialien und Produkten. Die Freisetzung kann dabei generell in die Umweltmedien Luft, Wasser oder Boden/Sedimente stattfinden. Für die Freisetzung von nanoskaligen Silber und Titandioxid aus den hier betrachteten Produkten scheint zurzeit die aquatische Phase der Hauptexpositionsweg zu sein, da hier auch die		

Freisetzung am wahrscheinlichsten erfolgt. Insbesondere beim Waschen von Tüchern und Textilien, die mit nanoskaligem Silber beaufschlagt waren, konnte die Freisetzung von Silber nachgewiesen werden. Die Freisetzung von TiO_2 aus Wandfarben konnte nach Regenereignissen im Regenwasser und naheliegenden Oberflächengewässern bei Feldmessungen nachgewiesen werden. Laborstudien zeigten zudem, dass TiO_2 -Partikel über mechanische Prozesse freigesetzt werden können..

Die Emission von nanoskaligem Carbon Black oder nanoskaligem Ceroxid scheint hingegen aus den Produkten vornehmlich über den Luftpfad zu erfolgen.

Carbon Black kann dabei aus Druckerschwärze, Laserdruckern oder auch aus Reifen stammen. Studien haben eine Freisetzung von nanoskaligem Rußpartikeln aus Reifen beim Gebrauch nachgewiesen. Es konnte aber nicht bestimmt werden, ob dabei die originären Produktpartikel freigesetzt wurden oder aus sekundären Prozessen gebildete Partikel.

Der vorrangige Einsatz von nanoskaligem Ceroxid ist in Poliermitteln, Beschichtungen und als Katalysator in z. B. Dieselmotoren. Des Weiteren wird seit neuerem der Einsatz von Ceroxiden zu medizinischen Zwecken z. B. als Antioxidant erprobt oder vermarktet. Für alle aufgeführten Anwendungen ist eine Emission von Ceroxiden wahrscheinlich. Dieses konnte insbesondere für den Einsatz in Kraftstoffen in Feldversuchen nachgewiesen werden. Ob die mit den Dieselausgasen emittierten Ceroxide den Eingesetzten entsprechen, ist nicht untersucht worden.

Insgesamt liegen dieser Studie nur wenige Veröffentlichungen vor, die sich explizit mit der Freisetzung aus den zu untersuchenden Materialien und Produkten befassen. Die aus diesen Studien gewonnenen Daten geben erste Hinweise zur Emission von nanoskaligen Partikeln aus Produkten, die je nach Produkt und Umwelteinflüssen unterschiedlich sein können, was durch weitere Studien verifiziert werden muß. Eine abschließende Beurteilung zur Emission von nanoskaligen Partikeln aus Produkten und eine Einschätzung zu möglichen Konzentrationen in den Umweltkompartimenten ist aufgrund der geringen Datenbasis an quantitativen Studien zurzeit nicht möglich.

Neben der Einschätzung zur Exposition wurden vorhandene Messstandards und Methoden ausgewertet und auf ihre Eignung für die Beurteilung von Nanomaterialien bzw. Nanopartikeln überprüft. Eine besondere Schwierigkeit, mit der sich Messtechniken zur Erfassung von Nanomaterialien auseinandersetzen müssen, sind die geringe Größe der Objekte, ihre unterschiedlichsten Eigenschaften und die Schwierigkeit, geringste Konzentrationen in Kompartimenten zu messen, in denen eine hohe Konzentration an natürlichen nanoskaligen Partikeln / Kolloiden vorliegt.

Aus den Ergebnissen der Studie wurden folgende Forschungs- und Entwicklungsschwerpunkte für die nähere Zukunft abgeleitet:

- *Methodenentwicklung und Standardisierung der „Freisetzungsmessungen“ mit Untersuchung der Einflussgrößen in Hinblick auf Normen*
- *Life-Cycle-Betrachtungen der Freisetzung über den ganzen Zyklus*
- *Wie verhalten sich Nanomaterialien im Wasser / wässrigen Medien*
- *Grundcharakterisierung der Materialien im Produkt, in der Matrix und in einem Medium*
- *Messtechnikentwicklungen spezifisch für Nanoobjekte in wässrigen Medien, Sedimenten und Böden*
- *Messtechnik: Weitere Parameter neben der Partikelgröße; Beschreibung in den Medien, Nachweisgrenzen!*
- *Kopplung von experimentellen Untersuchungen mit der Modellierung der Freisetzung, Ausbreitung/Mobilität und erwarteten Umweltkonzentrationen.*

17. Schlagwörter

Nanopartikel, Emission, Lebenszyklus, Nanosilber, Titandioxid, Ceroxid, Carbon Black

18. Preis

-

19.

-

20.

-

Report Cover Sheet

1. Report No. UBA-FB 001395	2. -	3. -
4. Report Title Nanoparticle emission of selected products during their life cycle		
5. Authors Dr. rer. nat. Thomas Kuhlbusch Dipl. Umweltwis. Carmen Nickel		8. Report Date November 2009
6. Performing Organisation Institute for Energy and Environmental Technology (IUTA) e.V. "Air Quality and Sustainable Nanotechnology" Unit Bliersheimer Str. 60 47229 Duisburg Germany		9. Publication Date October 2010
7. Funding Agency Federal Environment Agency (Umweltbundesamt) Box 1406 06813 Dessau-Rosslau Germany		10. UFOPLAN-Ref. No. 3708 61 300
		11. No. of Pages 120
		12. No. of Reference 124
		13. No. of Tables, Diagrams 8
		14. No. of Figures 13
15. Supplementary Notes		
16. Abstract A reference study was commissioned by the Federal Environmental Agency - FKZ 3708 61 300 – in the scope of the UFOPLAN 2008, to summarise the current knowledge and research needs in the area of emission of nanoscale particles from products in the course of their life cycle as well as their possible environmental effects (relevance). For this purpose, information about nanoscale silver, titanium dioxide, carbon black, cerium oxide used in wipes, wall paint, in tires and additives in fuel, were compiled and evaluated. Possible measurement techniques and methods, for different measurement parameters and matrices, for examining the emission and characterizing nanostructures and their behaviour in the environment were summarized in a separate section. Emission of nanoscale material from products can take place at different stages in the course of its life cycle; during production, processing, transportation, when in use or during disposal of materials and products. Release generally takes place in environmental media such as air, water or soil/sediments. Nanoscale silver and titanium dioxide is mainly released into the aquatic medium. The release of silver particles has been shown when washing tissues and textiles in particular which have been impinged with nanoscale silver. It is not clear if the particles are release in the form of ions		

or nanoparticles. The release of TiO_2 from wall paint after rain events was seen in rain water and in near by surface waters during field measurements. Laboratory studies have shown that TiO_2 particles can be released through mechanical stress.

It seems on the other hand that the emission of carbon black and cerium oxide mainly takes place in air.

Carbon black can stem from ink, laser printers or tires. Studies have established the release of nanoscale soot particles from tires. It could not be determined if the released particles were the original particles or particles formed from secondary processes.

The primary application for nanoscale cerium oxide is in polishing agents, coating products and as catalysts in e.g. diesel fuels. Cerium oxides have also been used recently for medical purposes, e.g. tested and marketed as antioxidants. Cerium oxide emission is likely for all the listed applications. This could be proven by field measurements particularly when used in fuels. It was not examined whether the released cerium oxide from diesel fumes correspond to that which was applied.

There are generally very few publications for this study that deal explicitly with the emission from the materials and products which are to be examined.

The results from the studies provide first indications on the emission of nanoscale particles from products, which can differ between products and be influenced by environmental conditions. Still these results have to be backed up by further studies. A generalization of the results on the emission of nanoscale particles from products and estimates of environmental concentrations in different compartments is currently not possible since this could only be based on very few studies.

Besides the assessment of the exposure, existing measurement standards and methods were evaluated and their suitability for determining nanostructures was verified. There are several difficulties when dealing with measurement techniques in assessing nanostructures due to their small size, their different properties as well as the difficulty in measuring small concentrations in compartments where there is a high concentration of natural nanoscale particles/colloids.

The following research and development themes for the near future were derived from the results of this study:

- *Development of methods and standardization of „emission measurements“ with examination of the relevant parameters with respect to norms.*
- *Life-Cycle Assessments.*
- *How nano-materials behave in water/aquatic media.*
- *Basic characterisation of the materials in products, in the matrix and in a medium.*
- *Development of measurement techniques specifically for nano-objects in aquatic media, sediments and soils.*
- *Measurement techniques: additional parameters besides particle size, description in the media, detection limit!*
- *Linking of experimental studies with the modeling of the emission, proliferation/mobility and unexpected environmental concentrations.*

17. Keywords:

Nanoparticle, Emission, Life Cycle, Nanosilver, Cerioxide, Titaniumdioxide, Carbon Black

18. Price	19.	20.
-	-	-

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis:	VII
Tabellenverzeichnis	IX
Abbildungsverzeichnis	X
1. Hintergrund	1
1.1 Allgemeiner Hintergrund	1
Konkretisierung des Untersuchungsgegenstandes	2
1.2 Allgemeiner Teil – Nanomaterialien:	4
1.2.1 Begriffsdefinition.....	4
1.2.2 Exposition.....	6
Luft	8
Wasser	11
Boden.....	14
1.3 Qualität der Literatur	17
2. Partikelmesstechnik	18
2.1 Partikelanzahlkonzentration und Partikelgrößenverteilung	21
2.2 Oberfläche (im luftgetragenen Zustand oder als Pulver)	26
2.3 Zeta-potential (in Flüssigkeiten).....	28
2.4 Agglomerationsverhalten	29
2.5 Partikelmorphologie und Kristallisationsgrad	31
2.6 Löslichkeit.....	32
2.7 Chemische Zusammensetzung	33
2.8 ROS-Bildungspotential	34
3. Materialbeispiele	35
3.1 Nanosilber	35
3.1.1 Freisetzung	36
3.1.2 Exposition.....	38
3.1.3 Weitere Informationen	40
3.1.4 Spezielle Messtechnik.....	42
3.1.5 Produktuntersuchung: Wischtücher mit Nanosilber	43
3.1.6 Qualität der Literatur	44
3.1.7 Fazit	47
3.2 Titandioxid	49
3.2.1 Freisetzung	49
3.2.2 Exposition.....	53
3.2.3 Weitere Informationen	54
3.2.4 Spezielle Messtechnik.....	55
3.2.5 Produktuntersuchung: Außenwandfarbe mit nanoskaligen Titandioxid	56
3.2.6 Qualität der Literatur	57
3.2.7 Fazit	60
3.3 Carbon Black	62
3.3.1 Freisetzung	63

3.3.2	Exposition.....	65
3.3.3	Weitere Informationen.....	66
3.3.4	Spezielle Messtechnik.....	67
3.3.5	Produktuntersuchung: Reifen mit nanoskaligen Carbon Black als Füllstoff.....	68
3.3.6	Qualität der Literatur	69
3.3.7	Fazit	71
3.4	Ceroxid	73
3.4.1	Freisetzung	74
3.4.2	Exposition.....	76
3.4.3	Weitere Informationen.....	77
3.4.4	Spezielle Messtechnik.....	78
3.4.5	Produktuntersuchung: nanoskaliges Ceroxid als Additiv für Dieselkraftstoffe	79
3.4.6	Qualität der Literatur	80
3.4.7	Fazit	83
3.5	(Öko)toxizitäts Studien.....	85
4.	Gesamt-Fazit.....	88
5.	Zusammenfassung	95
5.	Summary.....	98
6.	Literaturverzeichnis	101

Abkürzungsverzeichnis:

AAS:	Atomabsorptionsspektrometrie
AES:	Atomemissionspektroskopie
ASMO:	Messgerät zur Bestimmung der Partikeloberflächenkonzentrationen
BET:	Analyseverfahren zur Größenbestimmung von Oberflächen, insbesondere von porösen Festkörpern, mittels Gasadsorption
BC:	Black Carbon – ungewollte Rußemissionen aus Verbrennungsprozessen
CB:	Carbon Black – industriell hergestellter Ruß
C70:	Fulleren mit der Summenformel C70
CNT:	Carbon Nano Tubes
CPC:	Kondensationskeim Zähler (Condensation Particle Counter)
DDP:	Dossier Development Plan (OECD)
DiSC:	Matter Engineering, Messgerät zur Messung der Partikelanzahl- und aktiven Oberfläche
DMA:	Differential Mobility Analyser, zum Klassifizieren von Partikeln
DOM:	gelöste organische Substanz (disolved organic matter)
EC:	elementarer Kohlenstoff
EC50:	mittlere Effektive Konzentration, bei der Toxizitätsbestimmung von Substanzen entspricht der EC50 Wert einer Dosis, die bei 50% der Versuchspopulation eine andere Wirkung als den Tod ausgelöst wird
LC50:	mittlere Effektive Konzentration, bei der bei 50% einer Versuchspopulation der Tod eintritt.
HOC:	hydrophobic organic contaminants
ICP-MS:	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (inductively- coupled-plasma mass-spectrometry)

ICP-OES:	optische Emissionsspektrometrie (inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
LQ1DC:	Messgerät zur Messung der Partikelanzahl- und aktiven Oberfläche
NAS:	TSI Nano Aerosol Sampler, basiert auf dem Prinzip der elektrostatischen Präzipitation
NM:	Nanomaterial
NP:	Nanopartikel
NSAM:	Nanoparticle Surface Area Monitor
OC:	organischer Kohlenstoff
PAK:	Polyzyklisch aromatische Kohlenwasserstoffe
PEC:	predicted environmental concentration
PM:	Particulate Matter - Schwebstoffteilchen
PNEC:	predicted no effect concentration
REM:	Rasterelektronenmikroskop
ROS:	Reactive Oxygen Species – Reaktive Sauerstoffspezies
RQ:	Risikoquotient wird aus den PEC und PNEC Werten berechnet $RQ = PEC/PNEC$
TEM:	Transmissionselektronenmikroskop
ToF-SIMS:	Time-of-flight Secondary Ion Mass Spectroscopy

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Endpunkte für eine Charakterisierung von Nanoobjekten von Arbeitsgruppen sowohl für material-, expositions- und toxikologische Untersuchungen:.....	20
Tabelle 2:Zusammenfassende Darstellung der Detektionsgrenzen, Konzentrationen und Messgrößen	25
Tabelle 3: Zusammenfassende Darstellung der Detektionsgrenzen und Konzentrationen zur Bestimmung von Oberflächen	28
Tabelle 4: Tabellarische Darstellung der Qualität der Literatur zur Emission und dem Verhalten von nanoskaligem Silber	46
Tabelle 5: Tabellarische Darstellung der Qualität der Literatur zur Emission und dem Verhalten von nanoskaligem TiO ₂	59
Tabelle 6: Tabellarische Darstellung der Qualität der Literatur zur Emission und dem Verhalten von nanoskaligem Carbon Black.....	70
Tabelle 7: Tabellarische Darstellung der Qualität der Literatur zur Emission und dem Verhalten von nanoskaligem Ceroxid.....	82
Tabelle 8: Zur Verfügung stehende ökotoxikologische Daten für eine Reihe von technisch hergestellten Nanoobjekten	86

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Exemplarische Darstellung des Produktlebenszyklus.	4
Abbildung 2: Definitionen zu Nanomaterialien des Technischen Komitees der Internationalen Standardisierungs-Organisation (ISO Technical Committee 229).....	5
Abbildung 3: Idealisierte Darstellung des Lebenszyklus eines Nanomaterials mit möglichen Expositionspfaden.....	6
Abbildung 4: Freisetzung von Nanopartikeln und deren Modifikationen aus Produkten.....	7
Abbildung 5: Schematische Darstellung der mikrophysikalischen Prozesse in der Atmosphäre.....	9
Abbildung 6: Lebenszyklus und mögliche Freisetzungspfade von nanoskaligem Silber aus Produkten.....	36
Abbildung 7: Lebenszyklus und mögliche Freisetzungspfade von nanoskaligem Titandioxid aus Produkten.....	50
Abbildung 8: Lebenszyklus und mögliche Freisetzungspfade von nanoskaligem Carbon Black aus Produkten.....	64
Abbildung 9: Lebenszyklus und mögliche Freisetzungspfade von nanoskaligem Ceroxid aus Produkten.....	74
Foto 1: REM Aufnahme von Nanosilber	35
Foto 2: Titandioxid 42 nm Partikeldurchmesser	49
Foto 3: Channel-, Furnace-Ruß und Flammruß	63
Foto 4: Ceroxid 70 nm und 23 nm Partikeldurchmesser	73

1. Hintergrund

1.1 *Allgemeiner Hintergrund*

Unter Nanoobjekten versteht man Substanzen welche mindestens in einer Dimension kleiner sind als 100 Nanometer. Unter diesen Begriff fallen Nanofasern (mit mindestens einer Dimension im Nanometerbereich) Nanoplättchen (mit mindestens zwei Dimensionen im Nanometerbereich) und Nanopartikel (mit mindestens drei Dimensionen im Nanometerbereich).

Nanoobjekte werden aufgrund ihrer Eigenschaften in vielen Bereichen und Produkten eingesetzt und es ist zukünftig mit einer Zunahme an Produkten und Anwendungen, auch im Verbraucherbereich, zu rechnen (z.B. Nowak & Bucheli 2007). Die Zunahme der Anwendungen und somit die höhere Wahrscheinlichkeit einer Exposition von Mensch und Umwelt gegenüber nanoskaligen Partikeln erhöht die Notwendigkeit einer wissenschaftlichen Auseinandersetzung insbesondere über mögliche Auswirkungen auf Mensch und Umwelt (Tiede et al. 2008).

Zurzeit ist der Kenntnisstand über Freisetzungsszenarien, Verhalten, Verbleib und Auswirkungen von nanoskaligen Partikeln im Verlauf ihres „Lebenszyklus“ sehr lückenhaft. Nanoskalige Varianten eines Materials verhalten sich häufig anders in der Umwelt als deren größer strukturierten Varianten („Bulk-Material“) (Tiede et al. 2008, Burleson et al. 2004, Nel et al. 2006), was eine Risikobewertung aufgrund vorhandener Daten, die sich auf das „Bulk“-Material beziehen, erschwert bzw. nicht erlaubt. In den letzten Jahren liefen und aktuell laufen verschiedene Studien und Forschungsprojekte, die sich mit den Effekten und dem Verhalten von Nanomaterialien befassen (z.B. TRACER, NanoCare, NanoImpactNet, Nanosh, InnoCNT, Carbosafe, NanoNature), so dass in naher Zukunft eine Erweiterung der Wissensbasis zu erwarten ist.

Zum Verhalten und zur Mobilität von Nanomaterialien in den Umweltmedien - Böden, Sedimenten und Wasser - liegen bislang wenig Informationen und dann vornehmlich für den Bereich der (Boden- und Grundwasser-)Sanierung vor (Cofalla et al. 2008, Tungittiplakorn et al. 2004). Daher ist es zurzeit schwierig, die Transportwege von Nanomaterialien inklusive möglicher Akkumulationspunkte im Wasser oder im Boden zu beschreiben und zu modellieren. Diese Informationen sind aber als Grundlage für eine Risikoabschätzung erforderlich. Dabei spielt für das mögliche Expositions- und Risikopotential die mögliche hohe/erhöhte Mobilität der Partikel eine besondere Rolle, da sie verantwortlich ist für die Fähigkeit der Partikel, andere Medien oder Organismen zu erreichen oder mit anderen Stoffen in Wechselwirkung zu treten.

Im Rahmen dieser Untersuchung werden anhand einer Literaturstudie mögliche Expositions- und Freisetzungspfade von Nanopartikeln aus Produkten aufgezeigt und Hinweise auf das Verhalten dieser Partikel in verschiedenen Medien gegeben. Die Untersuchungen betrachten dabei den kompletten Produktlebenszyklus verschiedener Materialien (siehe Abbildung 3) (Herstellung, Gebrauch, Entsorgung, mit möglichen Expositionspfaden, sowie Verbleib und Verhalten - Zerfall, Agglomeration, Verweilzeit, Wasserlöslichkeit, Wechselwirkung mit anderen Stoffen).

Neben der Einschätzung zur Exposition werden vorhandene Messstandards und Methoden ausgewertet und auf ihre Eignung für die Beurteilung von Nanomaterialien bzw. Nanoobjekten überprüft.

Konkretisierung des Untersuchungsgegenstandes

Nanopartikel werden in einer Vielzahl von Produkten in unterschiedlichster Form und Funktionalisierung eingesetzt. Um die Untersuchung und anschließende Auswertung im vorgegebenen Bearbeitungszeitraum leisten und mit vertretbarem Aufwand durchführen zu können, wurden im Verlauf des Kick off Treffens in

Abstimmung mit dem Auftraggeber unten stehende Materialien ausgewählt, die im Folgenden exemplarisch betrachtet werden:

- Nanosilber: das zurzeit am meisten verwendete Nanopartikel (Woodrow Wilson Datenbank 2009), mit einer Exposition von Verbrauchern und Umwelt kann gerechnet werden
- Titandioxid: wird in einer Vielzahl an Produkten eingesetzt, mit einer möglichen Exposition der Verbraucher und der Umwelt kann gerechnet werden.
- Carbon Black: wird seit längerer Zeit in vielen Produkten eingesetzt, mit einer möglichen Exposition der Verbraucher und der Umwelt kann gerechnet werden.
- Ceroxid: ubiquitär in Verbrennungsprozessen eingesetzt, Exposition zu erwarten.

Zu jedem Material wurde (nach Absprache) ein Produkt ausgewählt, das heute schon im Handel erhältlich und bei welchem eine Freisetzung von Nanoobjekten im Verlaufe des Lebenszyklus wahrscheinlich ist (siehe Abbildung 1):

Nanosilber – Wischtücher

Titandioxid – Außenfarbe

Carbon Black – Reifen

Ceroxid – Diesel.

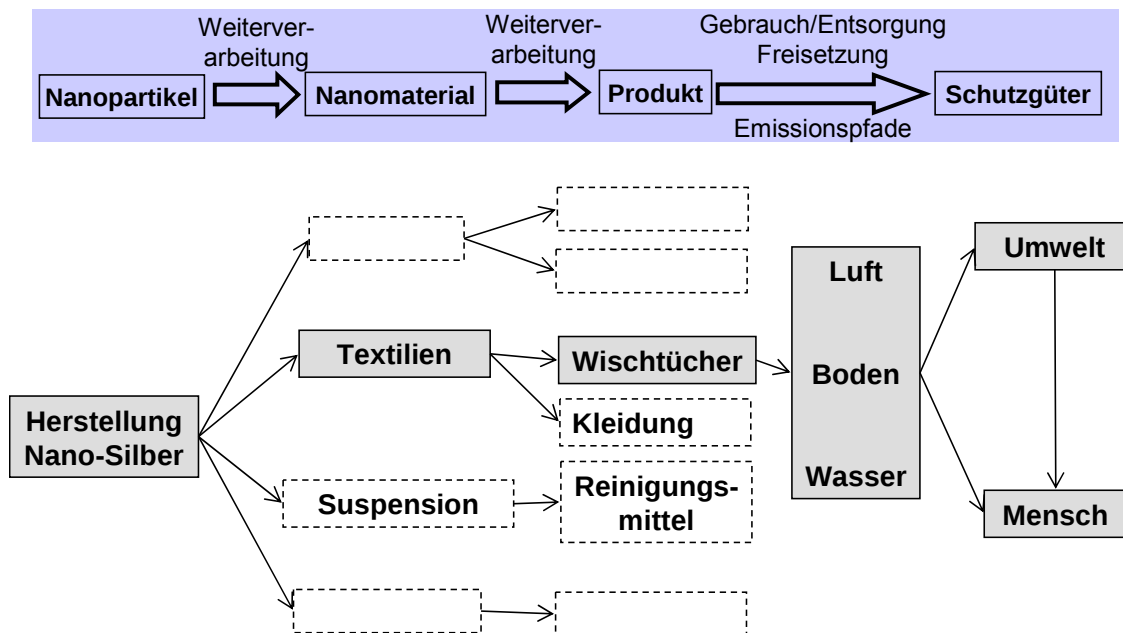


Abbildung 1: Exemplarische Darstellung des Produktlebenszyklus, von der Herstellung des Nanomaterials über die Weiterverarbeitung zum Produkt und die möglichen Freisetzungspfade (hier Nano-Silber).

1.2 Allgemeiner Teil – Nanomaterialien:

1.2.1 Begriffsdefinition

Unter dem Begriff „Nanotechnologie“ wird das Design, Charakterisierung, Produktion und Applikation von Strukturen und Systemen durch die Kontrolle der Form und Größe im Nanometerbereich verstanden (SCENIHR). Allein aus der geringen Größe der Systemkomponenten resultieren neue Funktionalitäten und Eigenschaften zur Verbesserung bestehender oder Entwicklung neuer Produkte und Anwendungsoptionen (Definition entsprechend Nano-Initiative Aktionsplan 2010; BMBF).

Als Nanomaterialien werden künstlich hergestellte Materialien verstanden, die vor allem durch das veränderte Oberfläche-Volumen-Verhältnis insbesondere in einem Größenbereich $< 100 \text{ nm}$ häufig neuartige Eigenschaften entfalten (Nanokommission 2008). Zurzeit gibt es noch keine international abgestimmte Definition. Die in dieser Arbeit verwendeten Begrifflichkeiten richten sich nach

unten stehender Definition (siehe auch Abbildung 2) des Technischen Komitees der Internationalen Standardisierungs-Organisation (ISO Technical Committee 229).

Dort werden Nanomaterialien in zwei Gruppen untergliedert:

Nanoobjekte: Materialien, die in ein, zwei oder drei äußeren Dimensionen nanoskalig sind

nanostrukturierte Materialien: Materialien, die eine innere nanoskalige Struktur haben, unter anderem auch als Verbundsysteme von Nanoobjekten (z.B. Agglomerate). Sie können deutlich größer als 100 nm sein.

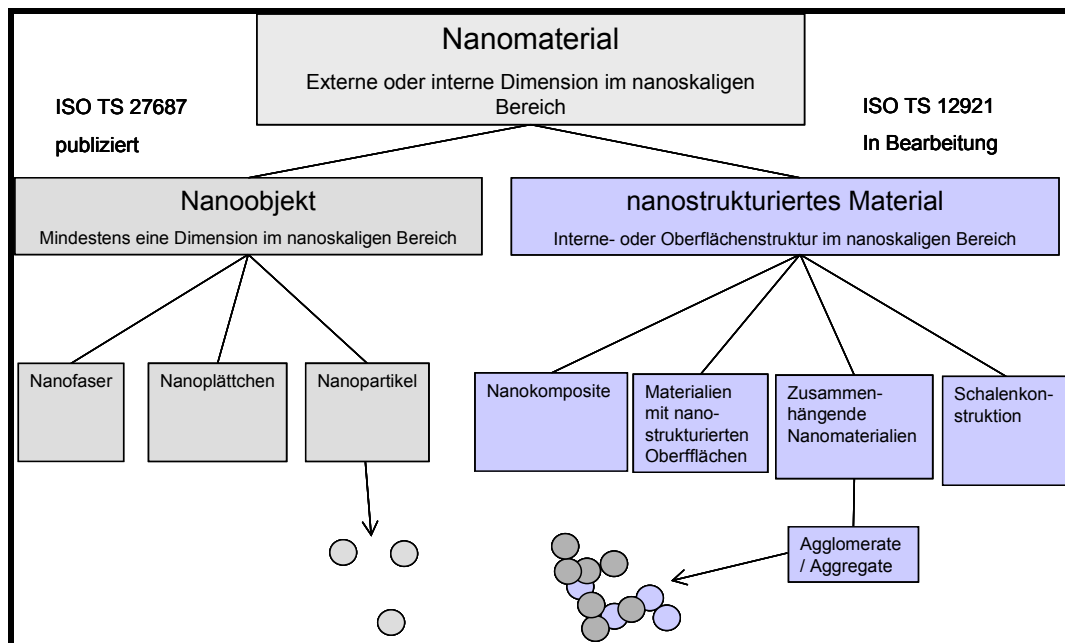


Abbildung 2: Definitionen zu Nanomaterialien des Technischen Komitees der Internationalen Standardisierungs-Organisation (ISO Technical Committee 229)

1.2.2 Exposition¹

Durch den steigenden Einsatz von Nanomaterialien in Produkten erhöht sich auch die Wahrscheinlichkeit einer möglichen Exposition von Mensch und Umwelt. Dabei kann der Mensch anderen Expositionsszenarien und Aufnahmepfaden ausgesetzt sein als die Umwelt. Um ein mögliches Risiko abzuschätzen, das vielleicht von Nanomaterialien ausgeht, muss eine mögliche Freisetzung der Nanomaterialien bei der Herstellung, der Weiterverarbeitung und aus Produkten bestimmt werden, sowie das Risikopotential, das sich aus den Eigenschaften der Materialien ergibt. Im Rahmen dieser Studie wird insbesondere die Freisetzung und das Umweltverhalten der freigesetzten Substanzen aus (ausgewählten) Produkten betrachtet und diskutiert.

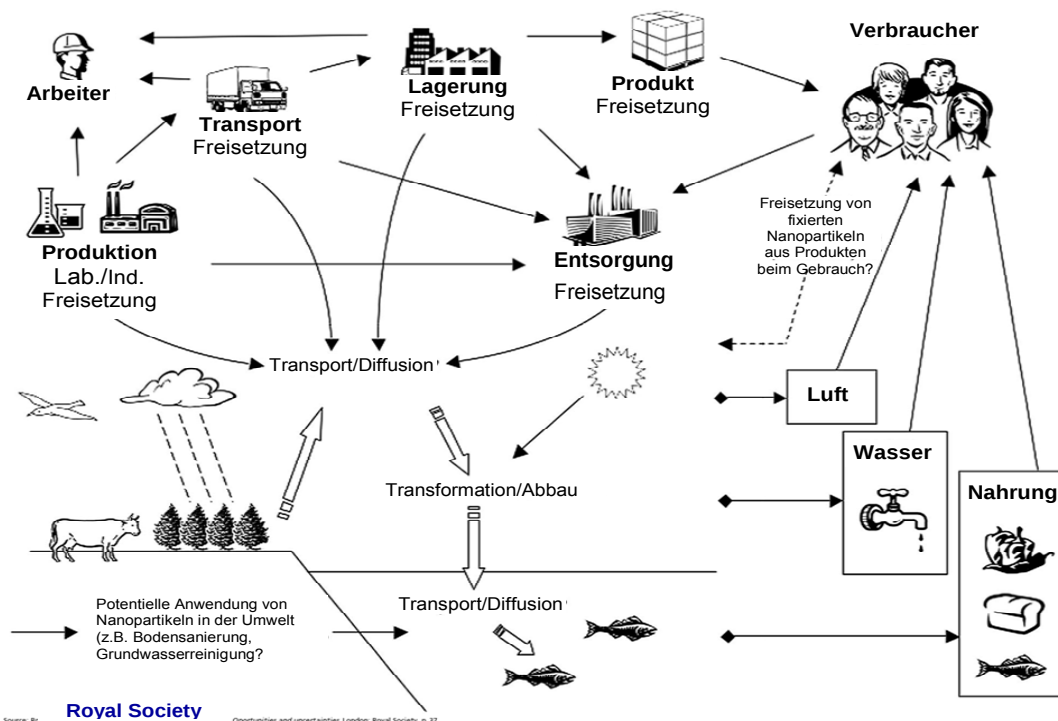


Abbildung 3: Idealierte Darstellung des Lebenszyklus eines Nanomaterials mit möglichen Expositionspfaden (deutsche Übersetzung) – der Recyclingpfad ist nicht vollständig dargestellt.
Quelle: Royal Society (2004) Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties.

¹ Exposition: wird allgemein als das Ausgesetztsein eines Subjektes gegenüber einem Objekt verstanden

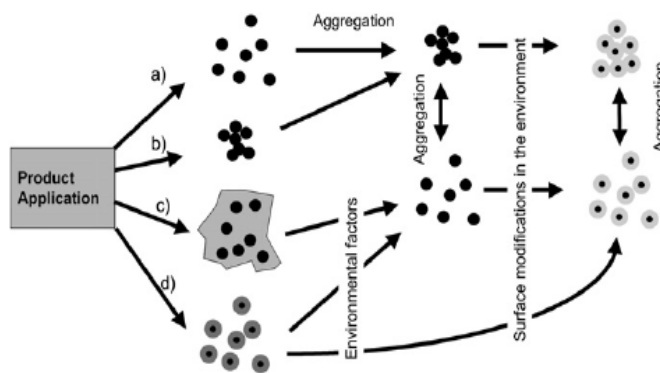


Abbildung 4: Freisetzung von Nanopartikeln (NP) aus Produkten a) Freisetzung von freien NP; b) Freisetzung von aggregierten NP; c) Freisetzung von NP, die in einer Matrix eingebettet sind; d) Freisetzung von funktionalisierten NP. Umweltfaktoren (z.B. Licht, Mikroorganismen) resultieren in einer Ausbildung von freien NP welche Agglomerationsreaktionen durchmachen. Zudem können Oberflächenmodifikationen das Agglomerationsverhalten und somit den weiteren Verbleib der NP beeinflussen. (nach Nowack & Bucheli 2007)

Entsorgungswege, sind die Expositionsszenarien von Produkt zu Produkt einzeln darzustellen und zu systematisieren. Eine Freisetzung kann dabei in die unterschiedlichen Umweltkompartimente Luft, Wasser oder Boden erfolgen, wodurch die Nanoobjekte oder nanostrukturierten Materialien verschiedenen abiotischen und biotischen Gegebenheiten ausgesetzt sind (siehe Abbildung 3).

Nanoobjekte können allerdings nicht nur als Einzelpartikel, sondern auch eingebettet in eine Matrix freigesetzt werden, was das weitere Verhalten wie zum Beispiel die Mobilität beeinflusst. Da viele Nanoobjekte zudem funktionalisiert sind, ist die Freisetzung von funktionalisierten Nanoobjekten ebenfalls möglich (Nowack & Bucheli 2007). Funktionalisierte Nanoobjekte können sich - je nach Funktionalisierung - anders in der Umwelt verhalten (zum Beispiel Verringerung der Agglomeratbildungen) als nicht funktionalisierte Varianten.

In der Umwelt treten die freigesetzten Nanoobjekte mit verschiedenen Umweltfaktoren wie zum Beispiel Licht, Oxidantien oder Mikroorganismen in Wechselwirkung. Dies kann zu einer chemischen oder biologischen Modifikation,

Es gibt verschiedene Phasen im Lebenszyklus eines Produktes, bei dem Nanoobjekte oder nanostrukturierte Materialien freigesetzt werden können: während der Produktion, während des Gebrauchs oder nach dem Gebrauch bei der Entsorgung (Verbrennung, Deponierung, Recycling). Entsprechend der Vielfalt an Produkten, deren Anwendungen und

Bioakkumulation oder Degradation (z.B. der Oberflächenfunktionalisierung) führen. Des Weiteren kann die Oberfläche von Nanoobjekten durch die Anlagerung von organischem Material modifiziert werden oder die Aggregation durch Huminstoffe unterbunden werden (Abbildung 4) (Hyung et al. 2007). Einige Huminsäuren können beim Zusammentreffen mit Agglomeraten mit diesen reagieren und zu einer Deagglomeration führen (Domingos et al. 2009). Zudem können Nanoobjekte aufgrund der hohen Mobilität als Transportmittel für andere Stoffe dienen (Moore & Willows 1998, Xia et al. 2004). Eine Studie von Zhang et al. (2004) zeigte zum Beispiel, dass bei der Anwesenheit von Nano-TiO₂ im Wasser Karpfen (*Cyprinus carpio*) mehr Cadmium über die Kiemen aufgenommen haben als bei Abwesenheit von Nano-TiO₂.

Im Folgenden wird das Verhalten nach der Freisetzung in die einzelnen Umweltkompartimente beschrieben.

Luft

Mobilität

Nach einer Freisetzung von Nanomaterialien in die Luft gibt es verschiedene Faktoren, die deren Verbleib und Transport im luftgetragenen Zustand beeinflussen. In Abbildung 5 sind mikrophysikalische Prozesse dargestellt, welche die Größenverteilung und die chemische Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols bestimmen. Wobei für Nanomaterialien vor allem folgende Prozesse von Bedeutung sind:

- Deposition auf Oberflächen durch trockene oder nasse Deposition: Bei der trockenen Deposition muss unterschieden werden zwischen einer Deposition durch Sedimentation oder durch Diffusion: die Deposition von Partikeln <100 nm wird durch die Diffusion bestimmt, die Deposition von größeren Partikeln, also z.B. Agglomeraten von Nanopartikeln, durch Sedimentation.
- Koagulation an andere Partikel: Je nach Partikelanzahlkonzentration und Partikeloberflächenverteilung erfolgt eine intramodale Koagulation

(ca. $> 10^6$ Partikel/cm³, Koagulation gleich großer Partikel) oder eine intermodale Koagulation zwischen nanoskaligen und größeren Partikeln.

- Der Transport der Partikel ist maßgeblich von den Luftströmungen u. a. durch Ventilation bedingt.

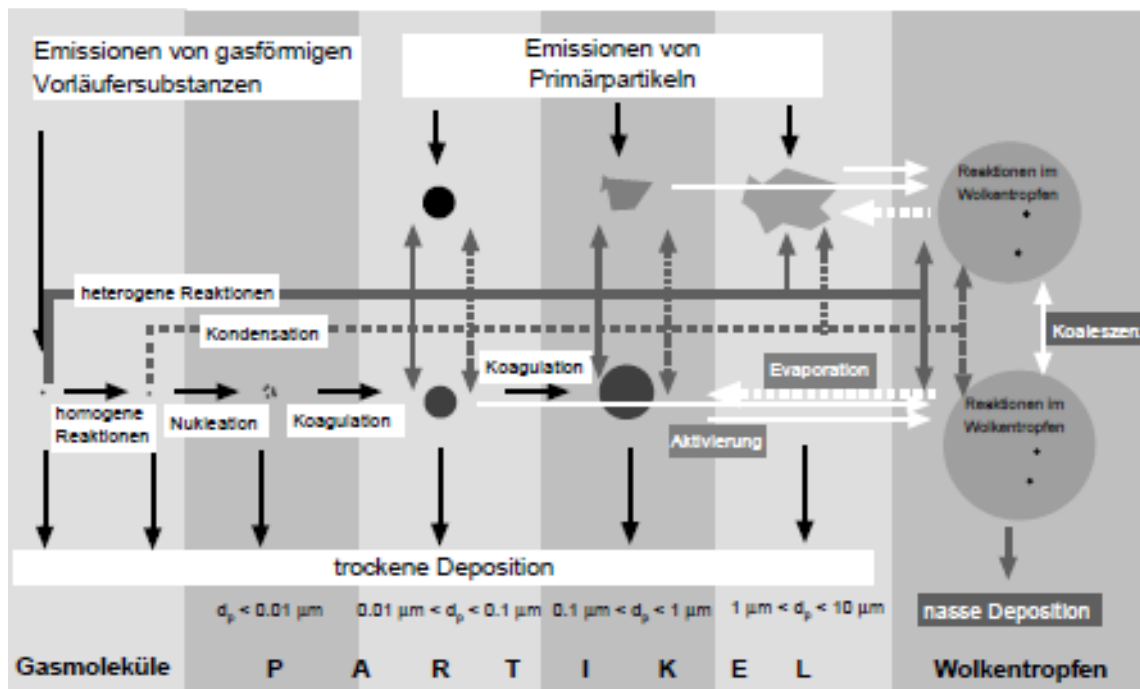


Abbildung 5: Schematische Darstellung der mikrophysikalischen Prozesse, die die Größenverteilung und die chemische Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols bestimmen. Als d_p ist der Durchmesser der Partikel bezeichnet (nach Raes et al. 2000)

Während des luftgetragenen Transportes können chemische und physikalische Veränderungen der Nanomaterialien erfolgen. Zu diesen Veränderungen gehören zum Beispiel die Kompaktierung (dichtere Packung von Agglomeraten), Ad- und Absorption von Gasen oder chemische Reaktionen (Bindung von Substanzen auf Oberflächen). Aussagen zur Bedeutung dieser Veränderungen für den Transport, die Mobilität und Toxizität können zurzeit nicht verallgemeinernd getroffen werden. Mit der Deposition der Partikel (direkt oder nach Koagulation) erfolgt ein Eintrag der Partikel in die Umweltkompartimente Wasser oder Boden.

Bioverfügbarkeit

Unter Bioverfügbarkeit wird die Möglichkeit verstanden, dass Nanoobjekte (auch durch Zersetzung von Nanokompositen) in den Organismus aufgenommen werden (Luoma, 2008) und in Zellen penetrieren können. Im enger gefassten Sinne ist damit der Teil nanostrukturierter Materialien gemeint, der mit einem biologischen Medium interagieren kann.

Ein spezieller nanospezifischer Punkt der Bioverfügbarkeit ist die mögliche „Depotwirkung“. Depotwirkung heißt insbesondere für „langsam“ lösliche Substanzen (z.B. Nanosilber), dass durch die Mobilität der Nanopartikel größere Mengen eines Stoffes an einen Ort, zum Beispiel eine Zelle, gelangen und dort über einen längeren Zeitraum mit erhöhter Konzentrationen wirken können. Diese Wirkungen wurden allerdings bis jetzt nicht nachgewiesen.

Mensch

Es wird erwartet, dass vornehmlich Arbeiter bei der Produktion, Weiterverarbeitung oder Recycling Nanoobjekten oder nanoskaligen Materialien (vor allem luftgetragenen nanoskaligen Partikeln) ausgesetzt sind (Krug 2008). Eine Studie von Maynard et al. (2004) zeigte bei Messungen in einem Betrieb, dass Nanoobjekte in die Luft gelangen können. Die inhalative Aufnahmen von Nanoobjekten durch den Menschen wird zurzeit als der Hauptaufnahmepfad gesehen (Borm et al., 2006). Für diesen Aufnahmepfad stehen bereits zahlreiche Informationen aus dem Bereich der Feinstaubforschung (ultrafeine Partikel) zur Verfügung, die erste Rückschlüsse auf das Verhalten und die Mobilität von luftgetragenen Nanoobjekten zulassen.

Die Schwierigkeit bei der Messungen von luftgetragenen nanoskaligen Partikeln ist, dass die nachgewiesenen Partikel aus unterschiedlichen Quellen stammen können (zum Beispiel Vermischung mit Dieselabgasen beim Verpacken und Verladen der Nanopartikel am Arbeitsplatz - Kuhlbusch et al. 2004) und somit eine

eindeutige Quellenzuordnung zu einem Prozess oder Emittenten sehr schwierig sein kann.

Eine Aufnahme über die gesunde Haut wird als unwahrscheinlich eingestuft (Nanoderm Final Report ²). Allerdings haben Studien von Rouse et al. (2007) und Tinkle et al. (2003) nachgewiesen, dass die Eindringtiefe von Partikeln zunimmt, wenn die beprobte Haut mechanisch bewegt wird. Ob Nanoobjekte durch eine vorgeschädigte Haut aufgenommen werden können, muss ebenfalls noch weiter untersucht werden. Offen ist zudem auch die Bedeutung der Aufnahme über den Magen-Darm-Trakt. Beiden Pfaden wird zurzeit aber im Gegensatz zur inhalativen Aufnahme eine untergeordnete Bedeutung zugeordnet (Krug et al. 2008, Borm et al. 2006).

Umwelt

Die Aufnahme von luftgetragenen Nanoobjekten durch die Fauna erfolgt vornehmlich über Respiration. Die sekundäre orale Aufnahme von Nanoobjekten durch Tiere scheint eine bedeutendere Rolle einzunehmen als für den Menschen, da Nanoobjekte, die sich zum Beispiel im Fell ablagern, durch regelmäßiges Putzen oral aufgenommen werden können. Zudem muss noch geklärt werden, ob Tiere – wie zum Beispiel Amphibien – Nanoobjekte über die Haut aufnehmen können.

Ob Pflanzen Nanoobjekte durch ihre Spaltöffnungen aufnehmen können, muss ebenfalls noch geklärt werden.

Wasser

Mobilität

Nach einer Freisetzung von Nanomaterialien ins Wasser gibt es verschiedene Faktoren, die deren Verbleib und Transport im aquatischen Kompartiment beeinflussen:

² http://www.uni-leipzig.de/~nanoderm/Downloads/Nanoderm_Final_Report.pdf

- Deposition: durch Sedimentation von Partikeln, wobei größere Partikel z. B. Agglomerate von Nanoobjekten schneller sedimentieren als kleinere Partikel
- Koagulation an andere Partikel, Anlagerung organischer Substanzen und / oder Komplexbildung mit Komplexbildnern.
- Der Transport der Nanoobjekte und nanoskaligen Materialien ist maßgeblich von der Wasserströmung bedingt.

Während des aquatischen Transportes können chemische und physikalische Veränderungen der Nanomaterialien erfolgen. Zu diesen Veränderungen gehören die Kompaktierung (dichtere Packung von Agglomeraten), Komplexbildung, Ad- und Absorption chemischer Substanzen (z. B. Bindung von Huminstoffen auf Oberflächen) oder die Lösung von Partikeln im Medium. Die Art und das Ausmaß der Effekte kann zwischen den lokalen Bedingungen variieren (z. B. an den Grenzschichten).

Aussagen zur Bedeutung dieser Veränderungen für den Transport, die Mobilität und Toxizität können zurzeit nur eingeschränkt getroffen werden (pH-Wert-abhängiger Transport von Nanoobjekten in Böden und Sedimenten). Eine Studie von Guzman et al. (2006) zeigte, dass der pH-Wert einen bedeutenden Einfluss auf die Interaktion zwischen Nanopartikeln untereinander und mit der Oberflächen anderer Substanzen ausübt und damit auf die Agglomeration und Transportgeschwindigkeit einwirkt. In der Studie von Guzman et al. (2006) und von Domingos et al. (2009) wurde beobachtet, dass die Agglomeration von Nanoobjekten zunahm, wenn der pH-Wert sich dem „Point of Zero charge“ annäherte. Dies wirkte reduzierend auf die Transportgeschwindigkeit der Substanzen im Medium. Welchen Effekt im Wasser befindliche Tenside oder Emulgatoren auf die Nanoobjekte und nanoskaligen Materialien ausüben, muss durch weitere Studien untersucht werden.

Bioverfügbarkeit

Mensch

Der Mensch kann Nanoobjekte aus dem Wasser vornehmlich oral – durch verschlucken – aufnehmen. Im Gegensatz zum luftgetragenen Pfad spielt für den aquatischen Pfad die Aufnahme über den Magen-Darm Trakt eine bedeutende Rolle. Eine Aufnahme über die gesunde Haut scheint ebenso wie für luftgetragene Partikel nicht möglich zu sein (Nanoderm Final Report), wobei wie oben bereits erwähnt weitere Punkte untersucht werden müssten, um zu einer abschließenden Beurteilung zu kommen.

Umwelt

Die Aufnahme von Nanoobjekten oder nanostrukturierten Materialien im Wasser hängt stark von den Partikeleigenschaften ab. Zum Beispiel können Filtrierer wie *Daphnia magna* eher Partikel aufnehmen, die frei und einzeln im Wasser vorliegen. Agglomerierte Partikel oder Komplexe, die schneller sedimentieren als kleinere, sind somit für frei im Wasser schwimmende Filtrierer nur kurzzeitig verfügbar. Die sedimentierten Partikel können vom Benthos aufgenommen werden und somit in das Nahrungsnetz übergehen.

Eine Studie von Kiser et al. (2009) untersuchte das Verhalten von Titandioxidpartikeln in einer Kläranlage. Die Studie konnte zeigen, dass in Kläranlagen der Hauptteil von Titandioxidpartikeln am Klärschlamm bindet. Ein gewisser Anteil der Partikel, 5-15 %, vornehmlich mit Partikeldurchmessern $< 0,7 \mu\text{m}$, blieb weiterhin im Wasser dispergiert und gelangte dadurch in die Oberflächengewässer. Vergleichbare Ergebnisse wurden für nanoskalige Ceroxid-Partikel von Limbach et al. (2008) nachgewiesen.

Der Anteil der Partikel, die im Klärschlamm gebunden sind, können bei dessen Verwendung – zur Düngung von landwirtschaftlichen Flächen – in den Boden eingetragen werden.

Boden

Mobilität

Nach einer Freisetzung von Nanoobjekten in den Boden gibt es verschiedene Faktoren, die deren Verbleib und Transport beeinflussen:

- Bodentyp: Eine Studie von Fang et al. (2009) ergab, dass eine positive Korrelation mit dem Anteil des suspendierten TiO_2 und dem gelösten Anteil organischer Substanzen (DOM) und Tonanteil des Bodens besteht. Eine negative Korrelation ergab sich mit der Ionenkonzentration des Transportmediums, dem pH-Wert des Bodens und dem Zeta-Potential der Nanopartikel.
- Agglomeration / Aggregation
- Der Transport der Partikel ist maßgeblich von der Korngröße, Porenvolumen und Wassergehalt des Bodens sowie der Art der Nanopartikel (funktionalisiert / nicht funktionalisiert) bestimmt.

Während des Transportes im Boden - zumeist über die Flüssigphase - können chemische und physikalische Veränderungen der Nanoobjekte erfolgen. Zu diesen Veränderungen gehören zum Beispiel die Kompaktierung (dichtere Packung von Agglomeraten), Komplexbildung und Ad- und Absorption von chemischen Substanzen. Insbesondere die Veränderung der Adsorptionseigenschaften kann die gleichförmige Verteilung in Böden beeinflussen und zu Akkumulationen führen.

Aussagen zur Bedeutung dieser Veränderungen für den Transport, die Mobilität auch in anderen Medien und die Toxizität können zurzeit nur eingeschränkt getroffen werden. Die Studie von Chen et al. (2008) hat zum Beispiel gezeigt, dass der Transport von nanoskaligem TiO_2 in ungesättigten Böden vermindert ist. Die Studie von Hofmann und von der Kammer (2008) zeigte hingegen, dass nanoskalige Black Carbon Partikel als Transportmittel für hydrophile organische Stoffe dienen und diese somit in tiefere Bodenschichten oder sogar bis ins Grundwasser gelangen können. Die Studien von Hyung et al. (2007) und

Domingos et al. (2009) zeigten, dass die Anwesenheit und Reaktion mit Huminstoffen oder gelösten organischen Substanzen die Mobilität von Nanopartikeln positiv beeinflusst. Die Autoren schlussfolgerten, dass in natürlichen Systemen die Stabilität von Nanopartikeldispersionen (in diesem Falle von TiO_2) und die Mobilität von Nanopartikeln um einiges größer sein kann als Laborergebnisse erwarten lassen (Domingos et al. 2009).

Bioverfügbarkeit

Mensch

Eine direkte Aufnahme von Nanoobjekten aus dem Boden scheint für erwachsene Menschen eher eine untergeordnete Rolle zu spielen. Inwieweit Kinder Nanoobjekte aus dem Boden orale aufnehmen, muss noch untersucht werden. Ob Nanoobjekte über den Boden in die Nahrungskette gelangen können, muss ebenfalls noch geklärt werden. Erste Studien (Lin et al. 2009 - Aufnahme von kohlenstoffhaltigen Nanopartikeln von Reispflanzen) geben einen Hinweis darauf, dass dies durchaus möglich sein kann, allerdings müssen diese Ergebnisse durch weitere Studien verifiziert werden.

Umwelt

Für die Bioverfügbarkeit von Nanoobjekten in Böden ist die Mobilität der Nanoobjekte oder nanotrukturierten Materialien von entscheidender Bedeutung.. Die Studie von Fang et al. (2008) hat nachgewiesen, dass eine positive Korrelation zwischen der relativen Konzentration des dispergierten nanoskaligen TiO_2 und dem gelösten organischen Kohlenstoff und Tonanteil besteht, und eine negative Korrelation mit der Ionenkonzentration, dem Zeta-Potential und dem pH-Wert der Böden, so dass für unterschiedliche Bodentypen unterschiedliche Mobilitäten von nanoskaligen Partikeln erwartet werden. Die Studie von Domingos et al. (2009) konnte nachweisen, dass Titandioxid-Nanopartikel bei Anwesenheit von Huminsäuren mobiler sind und länger dispergiert bleiben als Laborergebnisse erwarten ließen. Hyung et al. (2007) fanden ähnliche Ergebnisse für Multi Walled Carbon Nanotubes bei Anwesenheit von gelöster organischer Substanz im Wasser.

Eine Studie von Lin et al. (2008) konnte die Aufnahme von kohlenstoffhaltigen Nanopartikeln (C70, CNT) in Reispflanzen nach Reaktionen mit natürlich auftretenden organischen Bestandteilen (natural organic matter - NOM) nachweisen. Sie demonstrierten, dass die Aufnahmen von Fullerenen simultan mit der Aufnahme von Wasser und Nährstoffen – über das Xylem – erfolgt und zudem eine Übertragung von den untersuchten Fullerenen auf die Samen in die Frucht erfolgen kann. Die Studien geben einen ersten Hinweis zu dem Verhalten von Nanoobjekten unter natürlichen Bedingungen und legen den Schluss nahe, dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass Nanoobjekte in Böden in bioverfügbarer Form vorliegen könnten. Allerdings müssen aufgrund der Fülle der einflussnehmenden Parameter weitere Studien etabliert werden, die sich mit der Aufnahme, der Anreicherung und der Reaktion von Nanoobjekten mit Bodenorganismen und Pflanzen befassen.

1.3 *Qualität der Literatur*

Um verschiedene Studien miteinander vergleichen zu können, ist es wichtig vergleichbare Daten vorliegen zu haben, da je nach Primärpartikelgröße, Dispergiermethoden, Konzentration, etc. unterschiedliche Effekte hervorgerufen werden können. So kann die Präparation der Proben einen erheblichen Einfluss auf das Verhalten und die Effekte eines Materials haben (Zhu et al. 2007).

Die für die Studie herangezogene Literatur wurde daher anhand folgender Kriterien beurteilt:

- Charakterisierung der Ausgangsmaterialien (siehe Kapitel 2 - Partikelmesstechnik)
- Detailgrad der Versuchsdesigns Beschreibung:
 - Versuchsaufbau
 - Versuchsdurchführung
 - Bezugsquelle der Materialien
 - Dispergierung
 - Analytik.

2. Partikelmesstechnik

Die in diesem Kapitel dargelegte Messtechnik stellt einen ersten Überblick über die zurzeit gebräuchlichen Messtechniken dar, nähere Informationen zu den Messtechniken finden sich zum Beispiel in:

- Hinds, W.C. (1999): Aerosol Technology, John Wiley & Sons, New York.
- Kuhlbusch T.A.J., Fissan, H., Asbach, C. (2008): measurement and detection of nanoparticles in the environment. In: Krug, H., editor. Nanotechnology, Volume 2: Environmental Aspects. Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-31735-6, 229-265
- Sugunan, A., Dutta, J. (2008): pollution treatment, remediation and sensing. In: Krug, H., editor. Nanotechnology, Volume 2: Environmental Aspects. Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-31735-6, 125-146
- Kuhlbusch, T.A.J, Fissan, H., Asbach, C. (2009): nanotechnologies and environmental risks: measurement technologies and strategies. In Linkov, I., Steevens, J. editor. Nanomaterials: Risks and Benefits, NATO Science for Peace and Security Series – C: Environmental Security, Springer, Dordrecht, 233-263.
- Tiede et al. (2008): Review: detection and characterization of engineered nanoparticles in food and the environment. Food Additives ad Contaminants, Vol. 25, No. 7, 795-821

Eine besondere Schwierigkeit, mit der sich Messtechniken zur Erfassung von Nanomaterialien auseinandersetzen müssen, sind die geringe Größe der Objekte, ihre unterschiedlichsten Eigenschaften und die Schwierigkeit, geringste Konzentrationen in Kompartimenten, in denen eine hohe Konzentration an natürlichen nanoskaligen Partikeln / Kolloiden vorliegt, zu messen (Klaine et al. 2008, Burleson et al. 2004). Für Partikel, die auch in natürlichen Systemen häufig vorkommen wie Eisen-Nanopartikel, ist eine Unterscheidung zwischen natürlich

vorkommenden und künstlich eingebrachten Partikeln zurzeit nicht möglich (Kuhlbusch et al. 2008).

Ein Weg, um bei experimentellen Untersuchungen Nanopartikel vor allem in festen Matrices wie Böden zu detektieren, besteht darin, diese zu markieren (z. B. radioaktiv oder fluoreszierend) oder mit einer bestimmten Oberflächenbeschaffenheit zu generieren (Tiede et al. 2008). Bei Untersuchungen mit so markierten Materialien ist zu beachten, inwieweit die Markierung einen Effekt auf die Mobilität / Eigenschaften der Materialien hat.

Um ein mögliches Risiko von Nanoobjekten und nanoskaligen Materialien abschätzen zu können, muss zum einen die Exposition und zum anderen eine mögliche Toxizität - die sich u.a. durch die Partikeleigenschaften ergibt - erfasst werden.

Verschiedene Arbeitsgruppen - mit unterschiedlichen Ausgangsfragestellungen - befassten und befassen sich mit der Detektion und Charakterisierung von Nanomaterialien in Medien. Dabei wurden verschiedene Endpunkte benannt, die für eine Charakterisierung von Nanomaterialien wichtig erscheinen. So wurden zum Beispiel die unterschiedlichen „Endpunkte“ im Rahmen des NanoCare-Projektes benannt, um vornehmlich die Ausgangssubstanzen zu charakterisieren, wohingegen zum Beispiel die Kriterien, welche die OECD benennt, für die Charakterisierung vornehmlich unter Versuchsbedingungen von Bedeutung sind. Wenn möglich hat eine Bestimmung von Parametern wie Partikelanzahl, Oberflächenstruktur, etc. für die Ausgangssubstanzen und entsprechend auch unter Versuchs- und Umweltexpositionsbedingungen zu erfolgen.

Tabelle 1: Endpunkte für eine Charakterisierung von Nanoobjekten bzw. nanoskaligen Materialien von Arbeitsgruppen sowohl für material-, expositions- und toxikologische Untersuchungen:

Charakterisierung	nach Klaine (2008)	NanoCare (Datenblatt)	NanoImpactNet (Workshop Zürich 2008)	Nano kom[*]	OECD (ENV/JM/ MONO(2008) 13/REV)
Primärpartikelgröße		x	x	x	
Partikelanzahl	x		x	x	x
Partikelanzahlgrößen- verteilung	x	x	x	x	x
Partikelmorphologie / Kristallphase und Kristallinität (REM/TEM- Aufnahmen)		x	x	x	x
Aggregation / Agglomeration			x	x	x
Chemische Zusammensetzung	x		x	x	
Spezifische Oberfläche	x		x	x	x
Oberflächen Ladung / Zeta Potential	x		x	x	x
Oberflächenreinheit / Oberflächenverunreinigung	x	x	x	x	
Stabilität von Suspensionen	x	x	x		
Persistenz - Löslichkeit / Dispergierbarkeit	x	x	x	x	x
pH-Wert		x			
BET-Oberfläche		x			
Masse	x				

^{*} Nanokommission (2008)

Keine der Arbeitsgruppen führen das ROS-Bildungs- oder Redoxpotential von Nanomaterialien als einen möglichen relevanten Endpunkt an. Im Rahmen der

OECD-Initiative wurde dieser Punkt als relevant benannt und in das DDP für z. B. Titandioxid aufgenommen (Stand 23. Sept. 2009).

Um diese Endpunkte bestimmen zu können, werden zurzeit verschiedene Messtechniken angewandt, die im Folgenden kurz erläutert werden. Die Messtechniken können zudem je nach Umweltkompartiment, in dem die Endpunkte charakterisiert werden sollen, variieren.

2.1 *Partikelanzahlkonzentration und Partikelgrößenverteilung*

Luft

Kondensationkeimzähler (Condensation Particle Counter – CPC)

Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration in einem Größenbereich – je nach Gerät von 2 nm bis $>1\ \mu\text{m}$ – durch Zählung in einem bestimmten Volumen. Zur Detektion werden die Partikel aufkondensiert, damit Sie optisch detektiert werden können. VDI 3867, 1-3 (CPC-Blatt 2)

Scanning Mobility Particle Sizer - SMPS

Diese Geräte messen in Kombination mit einem DMA (Differential Mobility Analyser, zum Klassifizieren der Partikel) und CPC (Condensation Particle Counter, zum Zählen der Partikel) die Anzahlgrößenverteilung von luftgetragenen Partikeln. Für einen kompletten Größenklassen-Scan werden mindestens 2 min benötigt. Je nach Typ des SMPS werden Größenbereiche von 2,5 nm bis $1\ \mu\text{m}$ erfasst. VDI 3867, 1-3 (SMPS Blatt 3), ISO 15900

Fast Mobility Particle Sizer – FMPS

Das FMPS misst Partikelanzahlgrößenverteilung in einem Größenbereich von 5,6 - 562,3 nm (16 Kanäle pro Dekade) innerhalb einer Sekunde. Die verwendete Technologie basiert wie das SMPS auf der elektrischen Mobilität von Partikeln in einem elektrischen Feld. Allerdings verwendet das FMPS-Spektrometer zur

Partikelerfassung anstelle eines Kondensationskeim Zählers (CPC) mehrere Elektrometer. Damit werden Messungen der Partikelgrößenverteilung mit einer Auflösung von 1 Sekunde möglich, so dass schnell fluktuierende Aerosole gemessen werden können (z.B. Straßenverkehr, Arbeitsplatz). ISO 15900

Aerodynamischer Partikel Klassifizierer (Aerodynamic Particle Sizer) – APS

Das APS klassiert die Partikel entsprechend ihrer aerodynamischen Mobilität durch eine definierte Beschleunigung in einer Düse und anschließender Detektion der Partikelgeschwindigkeit. Somit wird jedes Partikel einer Größenklasse zwischen 0,5 - 20 µm (32 Kanäle pro Dekade) zugeordnet und gezählt. Hierdurch wird eine Partikelanzahlgrößenverteilung größerer Partikel, z. B. von Agglomeraten, erhalten.

Optische Partikelzähler (optical particle sizer) – OPZ

Größere Partikel (> ca. 250 nm) können direkt gezählt werden, da ab dieser Größenklasse die Partikel genug Licht streuen. Die Intensität des gestreuten Lichtes ist ein Maß der Partikelgröße und wird zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung verwendet. Hierdurch können mittels OPZ Partikelanzahlgrößenverteilungen bezogen auf eine „optische“ Größe gemessen werden. VDI 3867 (Blatt 4)

Wasser / Flüssigkeiten

Dynamische Lichtstreuung (Dynamic light scattering, DLS)

Mit DLS können Partikelgrößen von 2 nm bis 6 µm in Flüssigkeiten untersucht werden. Wenn Licht auf kleine Partikel trifft, wird es in alle Richtungen gestreut. Fluktuationen in der Streuintensität (durch die Brownsche Molekularbewegung) werden beim DLS registriert. Analysiert man diese Fluktuationen hinsichtlich der

Zeitskala, auf der sie passieren, so erhält man damit eine Information über die Geschwindigkeit, mit der sich die Teilchen in Lösung bewegen. Daraus wiederum lässt sich ein Diffusionskoeffizient ermitteln, aus dem der Partikeldurchmesser berechnet werden kann. Allerdings überdecken Signale von größeren Partikeln Signale von kleineren Partikeln, welches bei der Auswertung der Daten beachtet werden muss. Zudem lassen sich nicht sphärische Partikel wie Carbon Nanotubes je nach Ausrichtung schlecht mit dieser Methode nachweisen.

Statische Lichtstreuung

Mit der Fraunhofer-Beugung bzw. statischen Lichtstreuung können Partikelgrößenverteilungen in einem Größenbereich von 40 nm bis 2000 µm bestimmt werden.

Im Submikrometerbereich und besonders im Rayleigh-Bereich kleiner 100 nm ist die Dynamik optischer Partikelmessmethoden sehr beschränkt und es ist darauf zu achten, dass morphologisch unterschiedliche Aggregate/Agglomerate zu Missinterpretationen von Äquivalentdurchmessern führen kann.

Feld-Fluss-Fraktionierung (Field-Flow-Fractionation, FFF)

Mit der FFF wurden erfolgreich die Anteile von Nanopartikeln in Umweltmedien und Gewässerproben bestimmt (Frank von der Kammer, TU Wien) In der FFF wird eine kolloidale Probe durch den Querfluss in einem schmalen Fraktionierungskanal nach dem hydrodynamischen Radius aufgetrennt. FFF hat also die Vorteile der Fraktionierung von sehr komplexen Proben wie Gewässerproben, die durch die Auftrennung quantifizierbar werden. Man erreicht zudem eine hohe Selektivität auf inorganische Nanopartikel, indem eine Atom-Massenspektrometrie (ICP-MS) als Nachweis verwendet wird.

Ultraschallspektroskopie

Die Ultraschallspektroskopie erlaubt im Bereich 0,001-10 μm die unverdünnte Messung größerer Feststoffgehalte (0,5 Vol%). Sie liefert bei fraktalen Agglomeraten Aussagen zu den (inneren) Aggregatgrößen im Gegensatz zu den oben genannten optischen Methoden. Die Ultraschallspektroskopie zeichnet sich dadurch aus, dass Schallsignale bei verschiedenen Schallfrequenzen in das zu charakterisierende Medium eingestrahlt werden und die Schwächung, die die Schallsignale in der Probe erfahren, messtechnisch erfasst wird. Damit ist es möglich, die Schalldämpfung in der Probe in Abhängigkeit von der Schallfrequenz zu beschreiben. Aus dieser Funktion, dem so genannten Schalldämpfungsspektrum, können u.a. die Partikelgröße bzw. die Verteilung der Partikelgröße ermittelt werden. Aufgrund der hohen Konzentrationen, die für die Messung erforderlich sind, sowie die Vernachlässigung von Aggregatgrößen ist diese Messtechnik nur eingeschränkt zur Charakterisierung von natürlichen Proben, insbesondere auf Grund der hohen Nachweisgrenze, anwendbar.

Tabelle 2: Zusammenfassende Darstellung der Detektionsgrenzen, Konzentrationen und Messgrößen

Messverfahren	Untere und obere Nachweisgrenzen (Partikelgröße) Richtwerte	Konzentrationen Richtwerte	Messgröße / Bemerkungen
CPC	2 nm < x < ca. 1000 nm	< 0,1 – ca. 10 ⁴ Partikel (#) / cm ³ im Einzeldetektionsmodus	Partikelanzahl (#/cm ³)
SMPS	2 nm < x < ca. 1000 nm	> 500 #/cm ³	Elektrischer Mobilitätsdurchmesser Partikelanzahlgrößenverteilung
FMPS	5 nm < x < 600 nm	> 2000 #/cm ³	Elektrischer Mobilitätsdurchmesser Partikelanzahlgrößenverteilung
APS	500 nm < x < 20µm	> 0,0001 #/cm ³	Aerodyn. Mobilitätsdurchm. Anzahlgrößenverteilung. Zähleffizienz erst ab 700 nm > 50%
OPZ	100 nm < x < 20µm	> 0,0001 #/cm ³	Partikelanzahlgrößenverteilung. Zähleffizienz ist erst ab 200 nm > 50% üblicherweise
DLS	2 nm < x < 6000nm	Keine klaren Angaben, in „Umweltkonzentrationen“, Medien und Partikelgrößenabhängig	Intensitätsgewichtete Partikelgrößenverteilung / Signale größerer Agglom. können kleinere Agglomerate oder Partikel überdecken. Probleme bei nicht sphärischen Partikeln
FFF	1 nm < x < 10 nm	Medien und Partikelgrößenabhängig	Empfindlichkeit durch Konzentrationsdetektoren limitiert
Statische Lichtstreuung	40 nm < x < 2000nm	Medien und Partikelgrößenabhängig	Vorwiegend für enge Verteilungen
Ultraschallspektroskopie	10 nm < x < 1000µm	> 0,5 Vol. %	Agglomeratgrößen werden vernachlässigt, hohe Konzentrationen erforderlich

2.2 Oberfläche (im luftgetragenen Zustand oder als Pulver)

NSAM / Aerotrak9000, LQ 1 DC / DiSC, ASMO, NanoCheck

Das Funktionsprinzip dieser Messgeräte basiert auf einer unipolaren Diffusionsaufladung der Partikel in einem Auflader mit anschließender Detektion in einem sehr empfindlichen Elektrometer. Die Diffusionsaufladung ist besonders effizient für nanoskalige Partikel. Der hauptsächliche Aufladungsprozess für Partikel > ca. 300 nm ist die Felddaufladung. In einer einstellbaren Ionenfalle werden dabei Ionen und die kleinen, sehr mobilen, aufgeladenen Partikel, z. B. < 10 nm, vor dem Elektrometer entfernt. Mithilfe von Kalibrierfaktoren wird der gemessene Strom umgerechnet in die aktive Oberfläche nach N. A. Fuchs als Fuchsoberfläche bezeichnet (LQ1DC, DiSC, ASMO) bzw. in die Oberflächenkonzentration inhalierter Partikel (NSAM), die in den tracheobronchialen und alveolaren Bereich der Lunge abgeschieden werden. Zur Bestimmung der Kalibrierfaktoren wurden die Abscheidekurven des tracheobronchialen und alveolaren Bereichs der Lunge eines Standardarbeiters (ICRP Model 1994) herangezogen. Die Oberflächenkonzentration wird hier üblicherweise in $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ angegeben.

BET – Messung

Bestimmung der Oberfläche von festen Proben (Pulvern): Ein weiteres Charakteristikum von Nanomaterialien ist die für Gasadsorption zur Verfügung stehende Oberfläche, die Einfluss auf z.B. das Zeta-Potential, das ROS-Bildungspotential und evtl. die Mobilität der Partikel hat. Die BET-Messung (Verfahren der Gas-Adsorption, nach Brunauer, Emmet und Teller) ist ein Analyseverfahren, dass zur Größenbestimmung von Oberflächen, insbesondere von porösen Festkörpern, mittels Gasadsorption herangezogen wird. Ein gekühltes Gas, zumeist Stickstoff, wird über das zu untersuchende Material geleitet. Durch Kühlung ist die Bewegung der Gasmoleküle geringer, so dass sie weniger

Anlagerungsfläche benötigen. Dadurch können mehr Gasmoleküle adsorbiert werden. Dies hat eine zusätzliche Druckverringerung zur Folge. Anschließendes Heizen der Probe löst einen Teil der adsorbierten Gasmenge von der Oberfläche. Durch die Messung der Druckänderung erhält man eine Adsorptions-Desorptions-Isotherme. In bestimmten Druckbereichen ist die dabei gemessene Menge an adsorbiertem, beziehungsweise freiwerdendem Gas proportional zur Oberfläche. Durch Variation des verwendeten Gases können Oberflächen entsprechend BET für unterschiedliche Porengrößen bestimmt und angegeben werden. Die Oberflächenkonzentrationsbestimmung mittels BET-Messung wird üblicherweise in m^2/g angegeben.

Quecksilberporosimetrie

Bestimmung der Oberfläche von festen Proben: Die Methode funktioniert umgekehrt zur Gasadsorption. Quecksilber, als nicht benetzende Flüssigkeit, wird in die Poren gedrückt, wobei zuerst die großen und erst bei hohen Drücken die kleineren Poren gefüllt werden. Die Abhängigkeit von Druck und Porenradius wird durch die Washburn-Gleichung beschrieben, und aus den so genannten Intrusions- und Extrusionskurven erfolgt die Berechnung der Porengrößenverteilung. Weitere Informationen, Oberfläche oder Rohdichte, können zusätzlich durch diese Messmethode gewonnen werden³.

³ zitiert nach http://www.quantachrome.de/4143--/de/messmethoden/Quecksilberporosimetrie/Quecksilberporosimetrie_poren.html

In Luft, Wasser und Boden

Partikeloberflächenkonzentration

Aus Messungen der Anzahlgrößenverteilungen in verschiedenen Medien mittels z.B. REM / TEM-Analysen können entsprechende Oberflächenkonzentrationen unter verschiedenen Annahmen abgeleitet werden. Diese Methodik ist im Einzelfall zu prüfen und zu validieren. Den Autoren sind keine direkten Methoden bekannt.

Tabelle 3: Zusammenfassende Darstellung der Detektionsgrenzen und Konzentrationen zur Bestimmung von Oberflächen

Messverfahren	Untere und obere Nachweisgrenze (Richtwert)	Konzentrationen (Richtwert)	Messgröße
NSAM/Aerotrak/ LQ 1 DC / DiSC, ASMO, NanoCheck	Ca. 10 nm bis 400 nm Partikeldurchmesser	$>0,01 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ $< 1000 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$	Oberflächenkonzentrationen luftgetragener Partikel ($\mu\text{m}^2/\text{m}^3$)
BET-Messung	Pulver, wenige μg pro Probe erforderlich	$> 1 \text{ m}^2/\text{g}$	Oberflächenkonzentration von Pulvern, durch Variation des Gases können die Oberflächen für unterschiedliche Porengrößen entsprechend BET bestimmt werden
Quecksilberporosimetrie	Porenradius von 2 – 400.000 nm	Volumen / Porenradius	Für Drücke bis zu 4.000 hPa

2.3 Zeta-potential (in Flüssigkeiten)

Mit dem Zetasizer kann die dynamische und elektrophoretische Lichtstreuung einer Probe analysiert werden. Dieses Verfahren ist minimal invasiv und erlaubt die Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers der Partikel, Agglomerate und Aggregate (Größenbereich von 1 nm – 10 μm) in sowohl Mono- als auch Polydispersionen. Im letzteren Fall gibt das Gerät eine Partikelgrößenverteilung wieder. Wegen des kolloidalen Charakters der Nanomaterialien in wässrigen Medien verändert sich das System kontinuierlich. Der Zetasizer ermöglicht eine

einfache und häufige Probenahme dieser dynamischen Systeme, so dass das Agglomerationsverhalten der Nanomaterialien in den Stammdispersionen und Testmedien verfolgt werden kann. Das Zeta-Potential ist abhängig vom pH-Wert und von der Ionenstärke der Suspension. Mit Kenntnis des Zeta-Potentials lässt sich die Ladungsdichte abschätzen und über eine spezifische Oberflächenmessung auf die Gesamtladung der Partikeloberfläche schließen.

Folgende Parameter beeinflussen die Zetasizer-Messungen und sollten bekannt sein: Brechungsindex des Mediums und der Partikel, Viskosität, Temperatur, pH-Wert, Ionenstärke und –ladung. Darüber hinaus soll eine stabile Stammdispersion angefertigt werden, um Referenzmessungen durchzuführen.

2.4 Agglomerationsverhalten

Das Agglomerationsverhalten von Nanoobjekten und Nanomaterialien wird üblicherweise durch Änderungen in den Größenverteilungen in den entsprechenden Medien, Luft oder Flüssigkeiten (inkl. Suspensionen und Lösungen) untersucht. Daher werden bei diesen Untersuchungen u.a. Messtechniken zur Bestimmung von Größenverteilungen verwendet.

Luft

Es gibt zurzeit zwei verschiedene Verfahren, die Stabilität von Aggregaten und Agglomeraten für nanoskalige Partikel zu untersuchen. Diese beiden Verfahren unterscheiden sich hauptsächlich durch den Bereich der Kräfte, die auf Agglomerate wirken, um diese zu zerkleinern.

Analyse des Staubungsverhaltens

In diesem Verfahren werden die auftretenden Kräfte – hier leichte Scherkräfte – beim Umschütten von Pulvern simuliert. Gemessen werden dabei die Anzahl und die Größenverteilung der Teilchen im Gegenstrom. Dazu wird das zu untersuchende Pulver über eine Rüttelschiene in ein Fallrohr gegeben, das im Gegenstrom mit sauberer Luft durchströmt wird. Die Probenahme erfolgt in diesem

Gegenstrom oberhalb der Zuführung der Nanomaterials, so dass nur die „mobilste“ Fraktion des zu untersuchenden Materials bestimmt wird (NanoCare – Scientific Report, 2009 – www.nanopartikel.info). Weitere Verfahren, die zurzeit getestet werden, sind Pulverüberströmende (IUTA) bzw. –durchströmende (IST_Lausanne) Verfahren.

Analyse der Agglomerationsstabilität bei hohen Scherkräften

Im zweiten Verfahren wird der Fall simuliert, dass Nanomaterialien durch eine Leckage aus einem unter Druck stehenden Behälter freigesetzt werden. Dazu werden die Nanomaterialien großen Scherkräften ausgesetzt. Dafür wird das Nanomaterial zunächst mit Luft vermischt und dann durch eine Düse gepresst. Die sich mit der Druckdifferenz über eine Düse einstellende neue Anzahlgrößenverteilung ist ein Maß für die Stabilität der Agglomerate (NanoCare – Scientific Report, 2009; Stahlmecke et al., 2009).

In wässrigen Medien

Analytische Zentrifugation

Eine sensible Methode zur Stabilitätscharakterisierung von Suspensionen im Nanometerbereich ist die analytische (Ultra-)Zentrifugation (A(U)Z). Die AUZ wurde erfolgreich für verschiedene Fragen der organischen Adsorption auf Nanopartikeln und deren Agglomerationsgrad in physiologischen Medien eingesetzt (NanoCare – Scientific Report, 2009), vereinzelt auch für ökotoxikologische Fragen (Wiench et al. 2009). Die AUZ hat die Vorteile der Fraktionierung von sehr komplexen Proben wie Gewässerproben, die durch die Auftrennung quantifizierbar werden. Zur Bestimmung des Agglomerationsverhaltens werden mit dieser Methode Suspensionen vor und nach einer spezifischen Behandlung untersucht. Die Differenz der Ergebnisse erlaubt dann Rückschlüsse auf das Agglomerationsverhalten.

Verschiedene Anbieter wie Beckman, Brookhaven und LUM (Lumisizer) erlauben die Messung bei Originalkonzentration von technischen Produkten zur Extrapolation der Lagerstabilität, über den selektiven Inorganika-Nachweis (per Röntgen) bis hin zur Protein-Wechselwirkung.

2.5 Partikelmorphologie und Kristallisationsgrad

In Luft, Wasser und Boden

Elektronenmikroskopische Untersuchungen nach Abscheidung auf geeigneten Trägermaterialien.

Rasterelektronenmikroskopie – REM

Bei einem Elektronenmikroskop wird ein Elektronenstrahl in einem bestimmten Muster über die Probe geführt. Die Wechselwirkungen der Elektronen mit der Probe dienen zur Erzeugung eines Abbildes der Objektoberfläche.

Die Untersuchung mittels REM erlaubt eine relativ einfache Bestimmung der geometrischen Form der Partikel / Agglomerate und damit der Primärpartikelgröße bzw. der Größenverteilung der Primärpartikel. Hierzu werden die Proben in geringer Menge auf hochreine, einkristalline Siliziumsubstrate aufgebracht. Um eine einheitliche Dispersion der Materialien sicherzustellen und eine gleichmäßige Belegung der Substrate zu gewährleisten, bietet es sich an, die Partikel über den luftgetragenen Zustand auf die Substrate aufzubringen. Die Partikel können mit Hilfe eines Nanopartikelaerosolsammlers (NAS) annähernd gleichmäßig auf den zu verwenden Siliziumsubstraten abgeschieden werden. Bei den REM-Untersuchungen ist es gleichzeitig möglich, eventuelle Verunreinigungen der Partikel mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) zu bestimmen.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) / XRD

Die Auflösungsgrenze liegt bei etwa 0,1 nm: Diese Technik gibt eine direkte Abbildung von Objekten mit Hilfe von Elektronenstrahlen, die in der zu untersuchenden Probe gestreut werden, wieder. Somit erlaubt das TEM Aussagen über die Oberflächenbeschaffenheit und Kristallstruktur von Partikeln.

Die Probe muss je nach Ordnungszahl der Atome, die Höhe der Beschleunigungsspannung und der gewünschten Auflösung wenige Nanometer bzw. Mikrometer dünn sein.

Im Hinblick auf die Kristallphase, Kristallinität und Oberflächenbeschaffenheit der Partikel sowie zur Unterscheidung von Agglomeraten und Aggregaten und deren Anteil im verwendeten Pulver werden die (luftgetragenen) Partikel mit Hilfe eines NAS auf spezielle Probenahmeträger, so genannte TEM-Grids, abgeschieden und untersucht. Hierbei ist es ebenfalls möglich, eventuelle Verunreinigungen der Partikel mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) zu bestimmen.

Weiterhin wird die Kristallinität mit Hilfe der Röntgenbeugung untersucht. Über eine Zeitreihe lassen sich Aussagen über den Grad bzw. die Geschwindigkeit der Umwandlung der Kristallformationen treffen. Dies ist zur Interpretation insbesondere der Mobilitätsdaten entscheidend, wenn sich zeigt, dass die jeweilige Modifikation Einfluss auf die Mobilität in der Umwelt besitzt.

2.6 Löslichkeit

in wässrige Medien

Die Bestimmung der Löslichkeit von Nanomaterialien in wässrigen Medien wird nach vorgegeben Protokollen (siehe Schmidt 2009; NanoCare, 2009) durchgeführt. Zur Bestimmung der Löslichkeit sowie eventueller Verunreinigungen werden chemischen Analyseverfahren wie ICP-MS, ICP-OES, AES für die Analyse der partikelfreien Lösungen eingesetzt.

2.7 Chemische Zusammensetzung

Wasser / Boden

Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma – ICP-MS

Die ICP-MS ist eine Analysemethode in der anorganischen Multielementanalytik. Mittels ICP-MS können relevante Inhaltsstoffe von Nanomaterialien, Böden und Flüssigkeiten untersucht werden. Die zurzeit zumeist eingesetzte massenspektrometrische Multielementanalyse nutzt ein induktiv gekoppeltes Plasma zur Ionisierung der Proben und bestimmt anschließend Metalle und andere Elemente mittels Massenspektrometrie (Masse/Ladungsverhältnis). Die Methode ist im Gegensatz zur Atmoabsorptionsspektrometrie (AAS) (Absorptionmessmethode zur quantitativen und qualitativen Analyse vieler Elemente in (meist) wässrigen Lösungen und Feststoffen) eine echte Multielement-Analyse und erlaubt es, mehrere Elemente simultan zu analysieren und hat im Vergleich zu optischen Methoden (ICP-OES) eine wesentlich höhere Empfindlichkeit.

Totalreflektions-Röntgenfluoreszenz-Analyse – TXRF

Die TXRF dient der Multielementbestimmung in kleinen Probemengen. Generell können Elemente mit der Ordnungszahl > 13 quantitativ bestimmt werden. Die Nachweisgrenze liegt im pg-Bereich. Üblicherweise werden μL -Mengen flüssiger Proben analysiert. Die fast vollständige Reflexion der Anregungsstrahlung wird durch den äußerst flachen Winkel auf den optisch polierten Probenträger erreicht. Einfallender und reflektierender Strahl regen die Probe mit einer sehr hohen Ausbeute zur Fluoreszenz an. Die fluoreszierende Strahlung wird von einem speziellen Strahlendetektor ausgewertet und lässt Rückschlüsse auf die in der Probe beinhaltenden Elemente zu.

2.8 ROS-Bildungspotential

In wässrigen Medien

Die Erfassung partikelgenerierter Reaktiver Sauerstoff Spezies (engl. Reactive Oxygen Species – ROS) ist u.a. mittels Elektronenspinresonanzspektrometrie (ESR) möglich. Hierbei ist die Detektion partikelbedingter Hydroxylradikalgenerierung ($\cdot\text{OH}$) in Gegenwart von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und dem Radikalfänger 5,5-Dimethyl-1-Pyrroline-N-Oxid (DMPO) auf das Vorkommen metallischer Komponenten abgestimmt. Insbesondere die durch die im System vorhandene (Übergangs-)Metallverbindungen (z.B. oberflächen-gebunden, Beschichtungen) induzierte Entstehung von Hydroxylradikalen (Fenton-Reaktion) ist somit detektierbar (Shi et al. 2003). Zudem ist diese Methode hinsichtlich einer möglichen Biotoxizität relevant, simuliert sie doch in Ansätzen im Organismus auf Zellebene stattfindende Prozesse sowie Partikelinhalations-Folgeprozesse in der Lunge. Hydroxylradikale gelten als nachgewiesene Faktoren für die Entstehung oxidativen Stresses und von Entzündungsprozessen in der Lunge (Donaldson et al. 1997). Zudem kann eine Erfassung der Superoxidgenerierung aufgrund von Partikeloberflächen-gebundenen Komponenten und/oder physiko-chemischen Partikeleigenschaften (z.B. Licht-, Säuresensitiv) mittels Elektronenspinresonanzspektrometrie und Verwendung des Superoxidradikalfängers 1-Hydroxy-3-Carboxy-Pyrrolidin (CPH) durchgeführt werden. Eine Detektion der ROS-Generierung aufgrund von an Partikeloberflächen gebundener organischer Komponenten/Peroxide (z.B. aufgrund organischer Beschichtungen) ist mittels der Fluoreszenzspektrometrie möglich.

3. Materialbeispiele

3.1 Nanosilber

Silber wird schon seit Jahrhunderten vornehmlich aufgrund seiner antimikrobiellen Wirkung (zum Beispiel zur Wundbehandlung oder Desinfektion), aber auch aufgrund anderer Eigenschaften von Menschen eingesetzt (z.B. elektrische Leitfähigkeit; „Tintenstrahldruck“ von Leiterbahnen).

Die Nanotechnologie weist neue Potentiale für den Einsatz von Nanosilberpartikeln in traditionellen oder neuen Anwendungen auf. So wird zum Beispiel Nanosilber aufgrund seiner antimikrobiellen Eigenschaften für Verpackungsmaterialien für Lebensmittel verwendet (Chaudhry et al. 2008). Zudem wird es aufgrund seiner toxischen Effekte auf so genannte Biofilme und verschiedene Virenstämme vermehrt zur Herstellung von medizinischen Produkten eingesetzt (Vermuelen et al. 2007). Damit verbunden sind neue Expositionsszenarien.

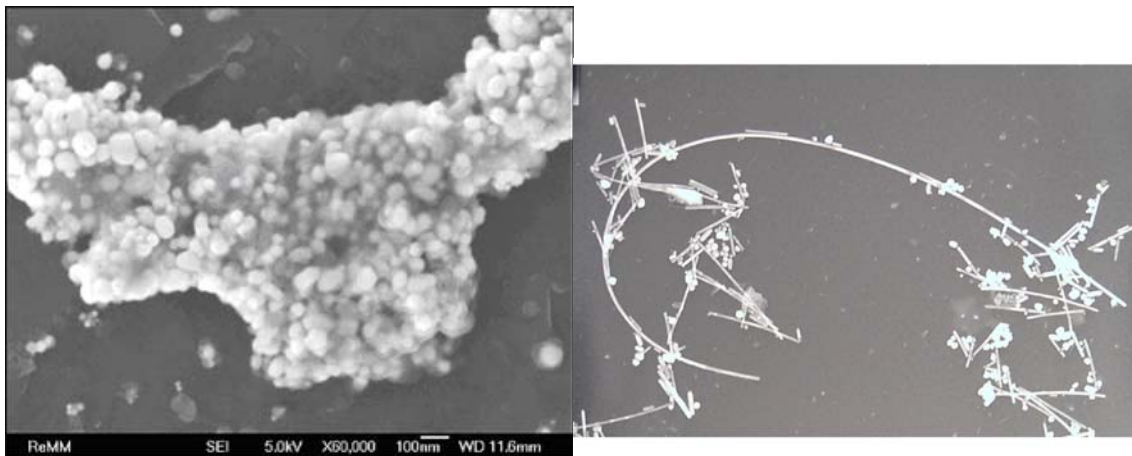


Foto 1: REM Aufnahme von Nanosilber (links, <http://www.nanosilver.it/ted/prodotti.htm>); TEM-Aufnahme eines Silber-Nanodrahtes mit Anlagerungen von Silber-Clustern und kleinen Silber-Nanodrähten (Wagner, 2008)

Zurzeit wird auch die „Depothypothese“ diskutiert, die davon ausgeht, dass Nanosilberpartikel an Wirkorte gelangen, sich evtl. lokal anreichern und zu lokal erhöhten Silberionenkonzentrationen führen können. Entsprechend dieser

Hypothese können nanoskalige Silberpartikel gegebenenfalls eine toxischere Wirkung entfalten als größere Partikel. Diese Hypothese wurde allerdings bisher noch nicht bewiesen.

3.1.1 Freisetzung

Die Freisetzung von Nanomaterialien aus Produkten kann im Verlauf des Lebenszyklus eines Materials an unterschiedlichen Abschnitten, wie Produktion, Verwendung und/oder Deposition, erfolgen (Abbildung 3 und Abbildung 6).

Insgesamt liegen den Autoren der Studie für die Freisetzung aus Produkten und dem Verhalten von Nanosilber in den Umweltmedien 2 Reviews, 2 Labor-Studien und 2 Modellierungs-Studien (Modellierungen von Verhalten und Materialflüssen) vor (Wijnhoven et al. 2009, Luoma 2008; Müller & Nowak 2008; Blaser et al. 2008; Benn & Westerhoff 2008; Hagenhoff et al. 2009), die sich auf die Freisetzung von Nanosilber während des Produktlebenszyklus oder dem Verhalten und Verbleib in den Umweltkompartimenten beziehen.

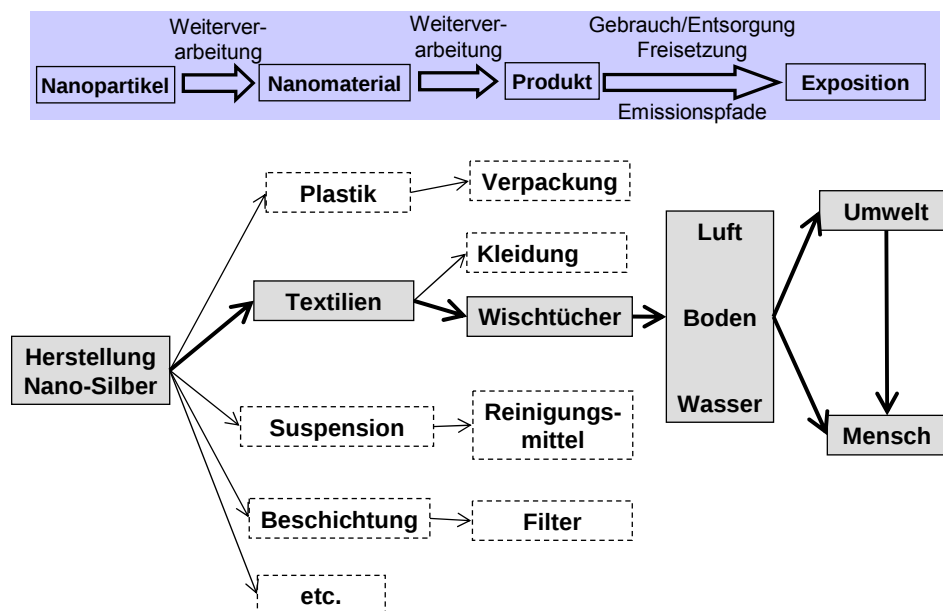


Abbildung 6: Lebenszyklus und mögliche Freisetzungspfade von nanoskaligem Silber aus Produkten, hier exemplarisch für Wischtücher dargestellt

Produktion

Nach einer Modellstudie von Müller & Nowak (2008) wird zurzeit weltweit von einem Produktionsvolumen von 500 t / a nanoskaliges Silber ausgegangen, was in etwa 5 % des Jahresvolumens an verwendetem Silber entspricht. Es wird erwartet, dass beim Reinigen der Geräte Silber ins Abwasser gelangen kann, allerdings liegen den Autoren zur Freisetzung von Nanosilberpartikeln während der Produktion von Produkten bislang keine Veröffentlichungen vor.

Verwendung

Die gängigste Verwendung ist die Beschichtung von Produkten mit nanosilberhaltigen Stoffen (zum Beispiel: Medizinische Produkte, Lebensmittelverpackungen, Hygieneprodukte). Ebenfalls häufig wird kolloidales Nanosilber in Suspensionen und in Fasern für die Textilienherstellung eingesetzt. Hingegen wird pulverförmiges Nanosilber nur in wenigen Produkten eingesetzt.

Die höchste Freisetzung ist aus mit Nanosilber beschichteten Produkten zu erwarten. Nahezu 30 % der Produkte (September 2007), welche Nanosilber enthalten, haben das Potential, Silber oder Nanosilber, sowie umweltrelevantes ionisches Silber (Ag^+) in die Umwelt freizusetzen (Ratte 1999). Bei Kontakt mit Wasser kommt es insbesondere zur Freisetzung von Silberionen aus nanoskaligem Silber, was zu einem höherem Risikopotential führen kann (Blaser et al. 2008). Blaser et al. (2008) modellierten im Rahmen ihrer Studie die Freisetzung von Silberionen aus mit Nanosilber beschichteten Produkten (Textilien und Plastik) und das Verhalten in der Umwelt. Für die betrachteten Produkte scheint die Emission in die Luft im Gegensatz zur Emission in das Wasser eine untergeordnetere Rolle zu spielen.

Es gibt Hersteller von Textilien (z. B. JR Nanotech, Lexonnanotech), die darauf hinweisen, dass ihre Textilien ihre antimikrobielle Wirkung für eine begrenzte Anzahl an Waschungen beibehalten, was gleichzeitig impliziert, dass ständig ein gewisser Teil des Silbers bzw. der Silberionen freigesetzt wird (Benn & Westerhoff

2008, Luoma 2008) und somit zu einer unerwünschten Exposition von Mensch und Umwelt führen kann.

Deponierung, Recycling, Verbrennung

Die Studie von Müller & Nowak (2008) (Modellierung der Flusskoeffizienten basierend auf veröffentlichten Daten und Experten Einschätzungen) identifizierte für die betrachteten Produkte die Freisetzung von Nanosilberpartikeln ins Wasser als Hauptpfad. Über diesen Freisetzungspfad gelangt das Nanosilber in Kläranlagen, wobei ein geringer Anteil der Partikel dann weiter in Oberflächengewässer gelangen kann. Die in der Kläranlage abgeschiedenen Partikel (Klärschlamm und Filter) werden dann in Müllverbrennungsanlagen und auf Deponien verbracht. Eine Freisetzung während der Müllverbrennung wurde von den Autoren, aufgrund der guten Filterleistung heutiger Anlagen, als vernachlässigbar eingestuft. Ob während der Deponierung Nanoobjekte freigesetzt werden, wurde nicht weiter betrachtet und sollte für eine umfassende Beurteilung untersucht werden.

3.1.2 Exposition

Silber liegt nur in geringen Konzentrationen in der Erdkruste vor, daher ist auch die Hintergrundbelastung in den Umweltkompartimenten gering. So liegen zum Beispiel in Oberflächengewässern Silberkonzentrationen von 0,03 bis 500 ng/L vor (Luoma 2008), wobei Gewässer mit 500 ng/L als stark belastet gelten. In Flüssen in Colorado wurden 5 - 22 ng Silber/L bestimmt (Wen et al. 2002). Die niedrigsten Konzentrationen liegen in den Ozeanen vor (0,03 - 0,1 ng/L) (Ranville & Flegal 2005).

Aus den oben beschriebenen Freisetzungsszenarien lässt sich ableiten, dass eine mögliche Exposition der Umwelt vornehmlich über den aquatischen Ausbreitungspfad erfolgen kann. Über den aquatischen Pfad kann es evtl. zu

Anreicherung von Silberpartikeln in Sedimenten und Böden kommen und somit eine Exposition auch über diese Kompartimente erfolgen. Vor allem wenn Klärschlämme aus Kläranlagen auf Böden aufgebracht werden. Untersuchungen hierzu liegen den Autoren nicht vor.

Ein Evaluierungsmaß zur Beurteilung der Relevanz einer Substanz für Organismen in der Umwelt ist der Risikoquotient (RQ). Er wird aus der erwarteten oder gemessenen Konzentration im Umweltkompartiment (PEC) und der Konzentration, die während ökotoxikologischen Studien keine negativen Auswirkungen auf Organismen zeigte (PNEC), berechnet: $RQ = PEC/PNEC$.

Werte < 1 lassen den Schluss zu, dass von der betrachteten Substanz kein Risiko ausgeht, wohingegen Wert > 1 den Schluss zulassen, dass ein Risiko potentiell möglich ist.

Die Autoren der Studie (Müller & Nowak 2008) berechneten den Risikoquotienten für nanoskaliges Silber, nanoskaliges Titandioxid und Carbon Nanotubes für die unterschiedlichen Umweltkompartimente, indem sie ihre modellierten Konzentrationen als PEC Werte definierten und vorhandene ökotoxikologische Daten zu den Materialien als PNEC Werte. Die Autoren bestimmten mit den modellierten Werten für Nanosilber einen RQ für Oberflächengewässer, der zwischen 0,0008 und 0,002 (worst case) lag. Der RQ lag weit unter 1, so dass die Autoren der Studie schlussfolgerten, dass zurzeit (auf der Basis der vorhandenen Daten die für die Modellierung herangezogen wurden) keine Gefährdung von Nanosilber für die aquatische Umwelt ausgeht. Aufgrund mangelnder PNEC Daten konnte im Rahmen der Studie kein Risikoquotient für die Umweltkompartimente Boden und Luft berechnet werden.

Blaser et al. (2008) erwarten, dass Silber von den hier betrachteten Nanomaterialien nicht als freies Nanopartikel / Nanoobjekt, sondern vornehmlich als Silberion zum Beispiel aus Textilien oder Plastik freigesetzt wird. Die Studie von Benn & Westerhoff (2008) allerdings weist auch eine Freisetzung von

nanoskaligen Silberpartikeln aus Textilien nach. Über eine mögliche Bioakkumulation von Silberionen liegen wenige Informationen vor. Für terrestrische Säugetiere konnte kein erhebliches Potential zur Bioakkumulation von Silber nachgewiesen werden, ebenso wenig wie für Regenwürmer (Ewell et al. 1993 aus Ratte 1999). Für Vögel, die mit Silber kontaminierten Futter gefüttert wurden, konnten hingegen erhöhte Silberkonzentrationen in der Leber nachgewiesen werden (Eisler 1996 aus Ratte 1999). Für Marine Algen wurde ebenfalls eine Akkumulation von Silber nachgewiesen. Die Bildung von stabilen Chlor-Silber-Komplexen in Marinen Ökosystemen kann zu einer starken Bioakkumulation von Silber in Marinen benthischen Organismen führen (Ratte 1999). Weitere Studien sind erforderlich um zu untersuchen, ob die beobachteten Effekte auch auf nanoskaliges Silber übertragbar sind.

Der Mensch kann einer indirekten Exposition von nanoskaligem Silber über das Wasser ausgesetzt sein, oder direkt über den dermalen oder oralen Aufnahmepfad, durch die Verwendung von Nanosilber in Lebensmittelverpackungen, in Desinfektionssprays oder in bzw. auf Textilien.

Allerdings liegen den Autoren keine spezifische Expositionskonzentrationen vor, so dass aufgrund der vorhandenen Daten zurzeit keine quantitativen Aussage zur Exposition von Mensch und Umwelt gegenüber nanoskaligem Silber erfolgen kann.

3.1.3 Weitere Informationen

Nach den Ergebnissen von Müller & Nowak (2008) stellt nanoskaliges Silber nur ein geringes Risikopotential für aquatische Organismen dar, verglichen mit den Effekten von Silberionen, die von Nanoobjekten freigesetzt wurden (EC₅₀⁴ Werte (20 - 40 mg/l für Wasser – Bakterien aus Yoon et al. 2006) LC₅₀⁵ Werte für

⁴ EC₅₀: ist der Wert definiert, bei dem 50% der Versuchsorganismen eine Wirkung zeigen

⁵ LC₅₀: ist als der Wert definiert, bei dem 50% der Versuchsorganismen sterben

Silberionen (0.0007 mg/L für Algen und 0.002 mg/L für Daphnien aus Blaser et al. 2008).

Die meisten Studien, welche sich mit den toxischen Effekten von Silbernanopartikeln beschäftigen, exponieren Organismen (meist aquatische und dort vornehmlich *Daphnia magna*) mit vereinzelt⁶ Silbernanopartikeln (Lee et al. 2007, Asharani et al. 2008, Klaine et al. 2008). Inwieweit sich diese gewonnenen Ergebnisse auf reale Bedingungen übertragen lassen, steht noch nicht fest. Wie die Modellstudie von Blaser et al. (2008) zeigte, liegen in natürlichen Gewässern kaum vereinzelt Silbernanopartikel, sondern eher Komplexe – zumeist mit Sulfat – vor.

Silbernanopartikel können in Suspensionen enthalten sein und von anderen Organismen z.B. Pflanzen, Bakterien oder Filtrierern oder nach Sedimentation auf dem Sediment von Destruenten aufgenommen werden und somit in die Nahrungskette übergehen. Die Studie von Asharani et al. (2008) hat gezeigt, dass sich Silbernanopartikel in Zebrafischembryonen anreichern können, wenn diese Silbernanopartikeln exponiert sind (aufgrund der Löslichkeit von Silber ist zu vermuten, dass eine Akkumulation als vorübergehend zu betrachten ist). Allerdings ist diese Studie aufgrund der sehr hohen Expositions-dosis nicht auf reale Situationen übertragbar. In der Studie wurde nachgewiesen, dass Nanosilber einen größeren Effekt auf die Mortalitätsrate von Zebrafischembryonen zeigten als nicht nanoskaliges Silber.

Die Studie von Lee et al. (2007) verwendet Expositions-dosen (0,19-0,71 nM), die auf realistische Situationen übertragbar sind. Dabei wurden durchschnittlich 11 nm große Silbernanopartikeln verwendet, die so modifiziert wurden, dass sie nicht agglomerierten. In der Studie konnten durch Nanosilber hervorgerufene toxische Effekte auf Zebrafische (*Danio rerio*) nachgewiesen werden, wobei für sehr geringe Konzentration (> 8 ng/L) Effekte messbar waren (z.B. Deformationen). In den

⁶ Vereinzelt: Partikel die als Primärpartikel vorliegen, deagglomeriert und nicht agglomeriert sind.

Ökotoxizitätsstudien von Lee et al (2007) und Asharani et al. (2008) erfolgt keine strikte Trennung zwischen Effekten, die von nanoskaligen Silber oder Silberionen verursacht wurden, hier besteht noch weiterer Forschungsbedarf.

Andere Studien weisen darauf hin, dass Silbernanopartikel als Transportmittel dienen können, um andere Stoffe in Zellen zu transportieren – „Trojan-Horse Effect“ (z. B. Moore 2006).

3.1.4 Spezielle Messtechnik

Zum jetzigen Zeitpunkt sind wenig ausgereifte Methoden verfügbar, mit denen die Konzentrationen von Nanopartikeln routinemäßig erfasst werden oder ihr Vorkommen in natürlichen Gewässern oder Sedimenten quantifiziert werden können (Maynard 2006; Owen & Handy 2007, Dubascoux et al. 2008). Insbesondere geringe Konzentrationen von wenigen Partikeln pro m³ (evtl. auch in ng/L) sind schwer oder nicht nachweisbar.

Methoden für die Quantifizierung von Kolloiden oder der Charakterisierung von Metallbindungsformen sind verfügbar (siehe Kapitel 2 Partikelmesstechnik), und einige können auch für die Erfassung von Nanopartikeln im Wasser herangezogen werden.

Die Messung von Silberkonzentrationsänderungen in der Umwelt kann ein erster Schritt sein, das Gefährdungspotential durch Freisetzung von Nanosilber aus Produkten abzuschätzen. Sie liefert allerdings keine ausreichenden Informationen über den Zustand der Silberkontamination.

Eine Möglichkeit die Aufnahme und die Translokation von Silbernanopartikeln in Organismen zu erfassen, ist die Markierung von Nanopartikeln zum Beispiel mit fluoreszierenden oder radioaktiven Stoffen, wobei wenig Erfahrungen und Studien für diesen Einsatzbereich mit Silbernanopartikeln vorliegen.

3.1.5 Produktuntersuchung: Wischtücher mit Nanosilber

Zu Emissionen und LifeCycle-Betrachtung von Wischtüchern mit Nanosilber wurden in dieser Literaturstudie keine spezifischen Studien und Publikationen gefunden.

Es wurden verschiedene Forscher und Industrieunternehmen angeschrieben um nähere Daten zu erhalten, wobei nur ein Institut seine Ergebnisse für diese Studie zur Verfügung stellte. Im Rahmen der zur Verfügung gestellten Studie wurden 2 Tüchertypen, die Silber für die Reinigung und Desinfektion der Hände beinhalten sollten, mittels ToF-SIMS und REM / EDX untersucht. Es konnte kein metallisches Silber auf den Fasern, sondern vornehmlich kristalline AgBr-Agglomerate nachgewiesen werden (Hagenhoff et al. 2009), wobei keine Informationen zu den Größenbereichen vorlagen.

Weitere Studien die sich explizit mit der Freisetzung von nanoskaligem Silber aus Wischtüchern befassten lagen den Autoren nicht vor, allerdings untersuchten Benn & Westerhoff (2008) die Freisetzung von Silbernpartikeln aus Socken während des Waschvorgangs. Die Ergebnisse dieser Studie können Hinweise auf die mögliche Freisetzungen von Wischtüchern liefern, da bei beiden Produkten (Wischtüchern und Socken) eine antibakterielle Reaktion von den oberflächlich aufgetragenen nanoskaligen Silberpartikeln durch die Freisetzung von Silberionen erwünscht ist.

Während der Studie von Benn & Westerhoff (2008) wurden sechs verschiedene Socken, die nanoskaliges Silber als Bakterizid enthalten sollten, untersucht. Die Autoren bestimmten für die Socken Werte zwischen 0,9 und 1358,3 µg Ag / g Socke, was in einem Silbergehalt in der Socke von 20 µg bis 31241 µg resultierte. Während der Studie, wurden die Socken viermal 1h bzw. 24h lang gewaschen und das Waschwasser auf Silber untersucht. Für die 1h Waschung konnten insgesamt zwischen 80 µg und 600 µg Silber im Waschwasser (500 ml destilliertes Wasser) nachgewiesen werden, wobei zwischen 2 µg und 86 µg der Partikel kleiner 20 nm groß waren. Für die 4 * 24h Waschungen wurden insgesamt zwischen 19 µg und

1845 µg Silber im Waschwasser nachgewiesen. TEM / EDX Aufnahmen aus dem Waschwasser haben gezeigt, dass ins Waschwasser Partikel in einem Größenbereich von 10 nm bis einigen hundert nm Größe freigesetzt wurden. Die einzelnen Socken setzten während den Waschungen unterschiedliche Größenklassen und Mengen frei, so hatten zum Beispiel zwei Socken ihre komplette Menge an Silber nach vier Waschungen freigesetzt.

Die Studie zeigte, dass der Herstellungsprozess erheblichen Einfluss auf die Freisetzung während der Waschung zeigt.

Die Waschung erfolgte mit destilliertem Wasser, welchen Einfluss die Zugabe von Tensiden auf die Freisetzung von Silber aus Textilien hat ist nicht bekannt.

3.1.6 Qualität der Literatur

Für Nanosilber lagen den Autoren 2 Reviews, 2 Labor-Studien und 2 Modell-Studien (Modellierungen von Verhalten und Materialflüssen) vor (Wijnhoven et al. 2009, Luoma 2008, Hagenhoff et al. 2009, Benn & Westerhoff 2008, Blaser et al. 2008, Müller & Nowak 2008), die sich mit der Freisetzung von Nanosilber aus Produkten und dem Verhalten während des Lebenszyklus beschäftigt, deren Qualität nach denen in der Einleitung beschriebenen Kriterien bestimmt wird (siehe auch Tabelle 4).

Nach der Studie von Luoma (2008) ist eine Ag-NP-Konzentration von 10 ppm notwendig, um bakterizid zu wirken. Informationen über die Art und die Menge des Silbers, welches in der Industrie eingesetzt wird, variieren erheblich und sind zumeist unvollständig. Benn und Westerhoff (2008) untersuchten im Rahmen ihrer Studie das Waschwasser verschiedener Socken, die Nanosilber als Bakterizid enthielten, und fanden Konzentrationen von 0,9 µg bis 1358,3 µg Silber / g Socke (Benn & Westerhoff 2008, Luoma 2008). Die Studie zeigte deutlich, wie oben bereits erwähnt, dass der Herstellungsprozess erheblichen Effekte auf die spätere

Freisetzung hat und dass diese extreme Variabilität der Konzentration auch bei anderen Produkten erwartet werden kann, so dass zurzeit keine generellen quantitativen Aussagen zur Freisetzung getroffen werden können.

Die Studie von Müller & Nowak (2008) war eine Modellstudie. Der Studie wurden verschiedene Annahmen zugrunde gelegt (z. B. gleichbleibende Verteilung der Konzentrationen in den Umweltkompartimenten). Zudem wurden verschiedene Flüsse und Prozesse nicht bei der Modellierung mit einbezogen, wie z.B. Klärschlammausbringung auf landwirtschaftlich genutzte Flächen oder Transport- oder Freisetzungsprozesse zwischen Wasser und Sediment sowie Transformations-, Degradations- und Bioakkumulationsprozesse. Des Weiteren wurde das Risiko, das durch Silberionen ausgeht, welche durch NP / NM freigesetzt werden, nicht berücksichtigt, ebenso wenig wie mögliche Freisetzungsprozesse nach der Deponierung von NP / NM. Produktionsstätten wurden ebenfalls nicht in die Modellierung einbezogen. Es ist somit fraglich, inwieweit die Ergebnisse dieser vereinfachten Modellstudie auf natürliche Systeme übertragbar sind und eine realistische Einschätzung der PEC Konzentrationen ermöglichen.

Die Studie von Blaser et al. (2008) ist wie die Studie von Müller & Nowak (2008) eine Modellstudie. Blaser et al. (2008) setzten im Rahmen ihrer Studie die Annahme voraus, dass aus Produkten nur Silberionen freigesetzt werden und modellierten das Verhalten und die Ausbreitung im Gewässer. Inwieweit die dort gewonnenen Ergebnisse auf reale Situationen übertragen werden können, muss noch geprüft werden, da die Studie verschiedene Quellen (zum Beispiel Farben) nicht betrachtet und natürliche Bedingungen vereinfacht modelliert hat. Des Weiteren gehen die Autoren bei der Verwendung von Produkten davon aus, dass kein nanoskaliges Silber freigesetzt wird, sondern ausschließlich Silberionen. Dies wurde allerdings durch die Studie von Benn & Westerhoff (2008) widerlegt.

Tabelle 4: Tabellarische Darstellung der Qualität der Literatur zur Emission und dem Verhalten von nanoskaligem Silber aus Produkten während des Lebenszyklus

Literatur	Primärpartikelgröße	Partikelanzahlgrößen- verteilung	Kristallinität (REM/TEM- Aufnahmen)	Partikelmorphologie / Kristallphase und Kristallinität (REM/TEM- Aufnahmen)	chemische Zusammensetzung Aggregation / Agglomeration	Spezifische Oberfläche	Zeta Potential	Oberflächenladung / Zeta Potential	Oberflächenreinheit / Oberflächenverunreinigung	Stabilität von Suspensionen	Persistenz - Löslichkeit / Dispergierbarkeit	pH-Wert	BET-Oberfläche	Masse	Versuchsaufbau	Versuchsdurchführung	Bezugsquelle der Materialien	Dispergierung	Analytik	Bemerkungen
Wijnhoven et al. 2009	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	Review
Luoma 2008	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	Review
Blaser et al. 2008	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	+	+	+	+	o	o	o	Modellstudie – Multikompartiment Modell
Müller & Nowak 2008	-	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	+	+	+	+	o	o	o	Modellstudie – Freisetzung beim Entsorgungsprozess
Benn & Westerhoff 2008	+	-	+	+	+	-	-	-	-	o	o	-	o	+	+	+	(+)	o	+	Größenklassen durch Filtration 20-100nm, 100- 400nm und Trennung nach Partikeln und Ionen nach Partikeln und Ionen
Hagenhoff et al. 2009	+	-	+	+	-	-	-	+	+	o	o	-	o	-	-	-	-	o	+	REM & ToF SIMS
Ökotoxikologie																				
Ratte 1999	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	Review – Ökotoxikologie
Lee et al. 2007	+	-	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+	+	-	+	+	ökotoxikologische Studie
Asharani et al. 2008	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	ökotoxikologische Studie, Verwendung sehr hoher Konzentrationen

+ Informationen vorhanden

- Informationen fehlen

o Informationen für die Fragestellung nicht relevant bzw. Erhebung für die Fragestellung nicht sinnvoll

3.1.7 Fazit

Die im Rahmen dieser Studie betrachteten Produkte haben aus produkttechnischen Gründen nanoskaliges Silber oberflächlich gebunden um die Freisetzung von Silberionen zu ermöglichen. Die vermutlich toxischere Form des Silbers ist das Silberion, welches hauptsächlich beim Kontakt mit Wasser aus den betrachteten Produkten freigesetzt werden kann. Die Freisetzung und eine Exposition gegenüber Silberionen ist aufgrund der antibakteriellen Wirkungsweise der Produkte zu erwarten, da diese nur gegeben ist wenn das Silber (in Form von nanoskaligem Silber oder als Silberion) mit der Umwelt agiert.

Es wird erwartet, dass die Partikel während der Herstellung und Weiterverarbeitung an Arbeitsplätzen freigesetzt werden können. Untersuchungen hierzu liegen aber nicht vor.

Die Emission von Silbernanopartikeln aus Produkten während des Gebrauches ist bislang wenig untersucht worden.

Bei der Anwendung von nanoskaligem Silber in Geweben und Wischtüchern können generell zwei mögliche, wesentliche Szenarien unterschieden werden: Mechanisch z. B. beim Wischen und Ausschlagen der Wischtücher oder beim Auswaschen der Wischtücher (als Partikel oder Ion). Zur mechanischen Freisetzungen und zur Auswaschung aus Wischtüchern liegen keine Studien vor. Allerdings wurde im Rahmen einer Studie (Benn & Westerhoff 2008) die Emission von Silber aus Textilien bei der Auswaschung betrachtet. Benn und Westerhoff (2008) konnten im Rahmen ihrer Studie am Beispiel von Socken zeigen, dass neben der Freisetzung von Silberionen aus Textilien (Socken) auch eine Freisetzung von nanoskaligem Silber erfolgte, so dass auch eine Exposition - gegenüber nanoskaligem Silber - von Mensch und Umwelt erwartet werden kann. Es wird erwartet, dass diese Ergebnisse auch auf Wischtücher übertragbar sind, allerdings liegen keine Studien dazu Wischtücher vor.

Daher kann eine quantitative Beschreibung der Freisetzung durch Auswaschen von Wischtüchern für die partikuläre Phase und als Silberionen zurzeit auf Grund der geringen Datenlage nicht erfolgen.

Mechanische Prozesse, die nanoskaliges Silber aus Textilien oder Beschichtungen in die Luft freisetzen, sind für die hier betrachteten Produkte eher von geringerer Bedeutung (Blaser et al. 2008). Welche Bedeutung dieser Emissions- und Expositionspfad bei der Herstellung dieser Produkte hat, ist noch nicht untersucht. Für die im Rahmen dieser Studie betrachteten Produkte scheint zurzeit die Exposition über die aquatische Phase der Hauptexpositionsweg zu sein, wie Silbernanopartikel in die Umwelt gelangen können. Es ist denkbar, dass über die Wasserphase die Partikel ins Sediment und in den Boden gelangen können. Allerdings liegen dazu keine quantitativen Studien und Daten vor.

Zur Beurteilung der Emission von Nanosilber aus Produkten und möglichen Konzentrationen in den Umweltkompartimenten liegen zurzeit zu wenige quantitative Studien vor, welche eine umfassende Beurteilung zulassen. Die vorliegenden Studien lassen allerdings den Schluss zu, dass die hier betrachteten Produkte, welche eine Freisetzung von Silberionen bedingen um wirken zu können, auch eine Freisetzung von nanoskaligem Silber erfolgen kann. Die Menge des freigesetzten Nanosilbers ist von der Herstellung des Produktes abhängig und kann von Produkt zu Produkt (hier Socken) unterschiedlich sein, so dass aufgrund der geringen Datenbasis zurzeit keine verallgemeinernden Aussagen zur Emission und Exposition getroffen werden können.

3.2 Titandioxid

Titandioxid wird aufgrund seiner Eigenschaften für eine Vielzahl industriell hergestellter Produkte eingesetzt. Industrielle Anwendungen lassen sich in der Keramikindustrie zur Färbung und zur Verbesserung von Glanzeffekten auf Keramiken und zur Herstellung von Papier und dessen Beschichtung, in der Textilindustrie zur Reduzierung der Scheinkraft von synthetischen Fasern oder auch als Bleichungsmittel sowie zur Herstellung von Farben und Lacken finden. Die nanoskalige Form des TiO_2 wird dabei in verschiedenen Gebieten, wie in der Kosmetikindustrie zur Herstellung von Sonnencremes (Gelis 2003), in der Pharmawirtschaft zur Beschichtung von Tabletten, in Solarzellen und aufgrund seiner fotokatalytischen Eigenschaften zur Desinfektion von Abwässern und in Wandfarben angewandt (Cho 2004; Chen et al. 2006; Domingos et al. 2009).

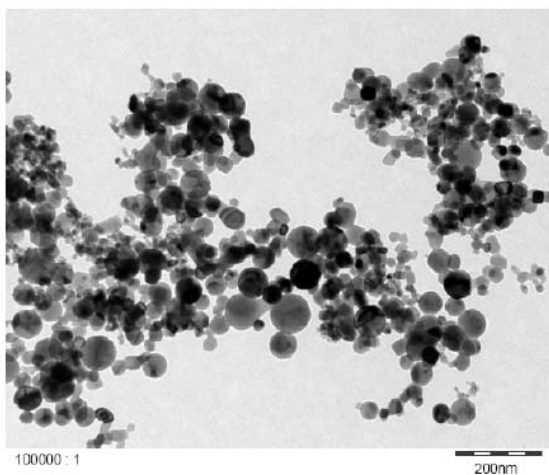


Foto 2: Titandioxid 42 nm Partikeldurchmesser (NanoCare 2009)

3.2.1 Freisetzung

Mit steigender Anzahl von Anwendungen ist eine mögliche Belastung der Umwelt und somit die Exposition von Lebewesen gegenüber Titandioxidpartikeln erhöht. Dabei ist nach Colvin (2003) ein linearer Zusammenhang zwischen einer steigenden Verwendung von Nanomaterialien und dem Eintritt von Nanopartikeln in die Umwelt anzunehmen. Ein wachsender Markt sind photokatalytische Beschichtungen auf Basis von nanoskaligen Titandioxid für Außenanstriche und -

beschichtungen von Fenstern, Gebäudefassaden und Infrastrukturbauten (BMBF Nano.De-Report2009), so dass eine mögliche Emission von nanoskaligem TiO_2 aus diesen Beschichtungen besonders von Interesse ist (siehe 3.2.5).

Die Freisetzung von Nanomaterialien aus Produkten kann im Verlauf des Lebenszyklus eines Materials an unterschiedlichen Abschnitten wie Produktion, Verwendung oder Entsorgung erfolgen (Siehe Abbildung 3 und Abbildung 7).

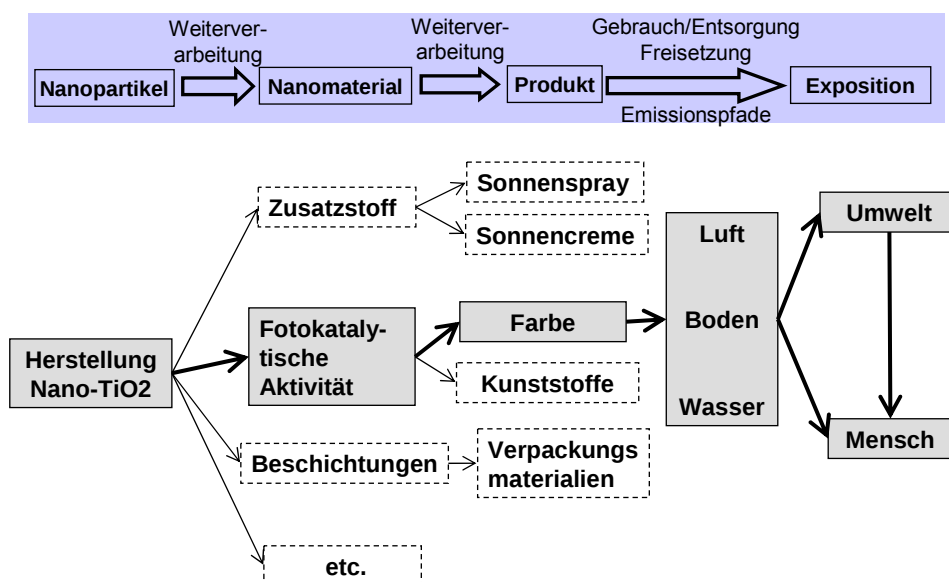


Abbildung 7: Lebenszyklus und mögliche Freisetzungspfade von nanoskaligem Titandioxid aus Produkten, hier exemplarisch für Farbe dargestellt

Mögliche Freisetzungsszenarien werden im weiteren Verlauf der Studie an den unterschiedlichen Abschnitten näher betrachtet.

Insgesamt liegen den Autoren der Studie für die Freisetzung von nanoskaligem TiO_2 aus Produkten oder zum Verhalten in der Umwelt vier Studien vor (Kaegi et al 2008; Müller & Nowak 2008; Hsu & Chein 2007, Kiser et al. 2009), wobei sich zwei der vier Studien auf die Freisetzung während der Verwendung des Nanomaterials beziehen. Die Studie von Müller & Nowak (2008) bezieht sich auf mögliche Konzentrationen und Freisetzungen während der Entsorgung von Materialien (Modellierung) und Kiser et al. (2009) untersuchte den Verbleib und das Verhalten

von Titandioxid in Kläranlagen und geben Hinweise auf mögliche Expositionskonzentrationen nach einem Kläranlagendurchlauf.

Produktion

Nach einer Studie von Müller & Nowak (2008) werden jährlich 5.000 t nanoskaliges TiO₂ produziert, Robichaud et al. (2009) gehen allerdings allein für die USA im Jahr 2025 von einem maximalen Produktionsvolumen von 64.000 t/a aus.

Nach einer Studie von Kuhlbusch et al. (2009) konnte - bei Messungen an Arbeitsplätzen, an denen nanoskaliges TiO₂ verarbeitet wird - keine signifikante Freisetzung der nanoskaligen Partikel nachgewiesen werden. Zumindest für die untersuchten Produktionsstätten und unter der Vorgabe eines sorgfältigen Umgangs, ist mit einer geringen Freisetzung von TiO₂-Nanopartikeln in die Atmosphäre zu rechnen. Bei Leckagen könnten aber nanoskalige Partikel in die Außenluft gelangen. Ebenfalls kann erwartet werden, dass bei der Reinigung von Maschinen nanoskaliges Titandioxid oder nanostrukturiertes Titandioxidmaterial ins Abwasser gelangt, für diesen Freisetzungspfad lagen allerdings keine Studien vor.

Verwendung

Derzeit wird nanoskaliges Titandioxid vornehmlich in Farben – aufgrund der fotokatalytischen Eigenschaften – oder in Kosmetika und Sonnencremes – aufgrund der Fähigkeit UV-Strahlung zu absorbieren – angewandt. Durch Abwaschen der Creme oder durch Regenereignisse kann eine Freisetzung der Partikel aus diesen Produkten vornehmlich über den aquatischen Pfad erfolgen. Dies wurde für Farben untersucht und in einer Studie von Kaegi et al. (2008) bestätigt. Im Rahmen dieser Studie wurde der Eintrag von nanoskaligen Titandioxid-Partikeln aus Außenwandfarben ins Abwasser nachgewiesen.

Untersuchungen, ob Winderosion zur Freisetzung von Titandioxidpartikeln aus Wandfarben in die Luft führt, wurden bislang noch nicht durchgeführt. Allerdings

zeigte eine Studie von Hsu & Chein (2007), dass durch Beanspruchung von Produkten, die mit TiO_2 beschichtet sind, nanoskalige TiO_2 Partikel in die Luft freigesetzt werden können. Im Rahmen der Studie simulierten die Autoren verschiedene Umwelteinflüsse auf verschiedene Materialien (Ton, Holz und Plastik), welche mit TiO_2 -haltigen Beschichtungen versehen wurden. UV-Licht, Fluoreszierendes Licht, ein Ventilator (zur Windsimulation) und ein Gummimesser (Simulation von mechanischem Abrieb) kamen zum Einsatz. Die Autoren konnten für die drei Materialien die höchsten Freisetzungsraten von 22 Partikeln / cm^3 für 55 nm große Partikel für Tonziegel bei der Windsimulation nachweisen. Zudem zeigte die Studie, dass unter Einfluss von UV-Licht und mechanischer Belastung eine Freisetzung von Partikeln < 200 nm erfolgte. So konnten nach 120 Minuten durchschnittliche Partikelfreisetzungsraten von 279,6 #/min nachgewiesen werden (Median Anzahl-Durchmesser von 120 nm). Die Autoren schlussfolgerten aufgrund ihrer Ergebnisse, dass Umwelteinflüsse die Bindung von TiO_2 -Partikeln mit den Oberflächen von Materialien reduzieren und zu einer höheren Freisetzung führen können.

Zurzeit scheint allerdings eine Freisetzung in die Luft gegenüber der Freisetzung ins Wasser oder in den Boden eine untergeordnete Rolle einzunehmen (Müller & Nowak 2008).

Deponierung, Recycling, Verbrennung

Nach der Studie von Müller & Nowak (2008) gelangt der Hauptteil des nanoskaligen TiO_2 , das aus Produkten freigesetzt wird, über den aquatischen Ausbreitungspfad in die Kläranlagen und von dort über den Klärschlamm in die Verbrennungsanlagen, die Deponien und gegebenenfalls auf Böden. Die im Rahmen dieser Studie berechnete Konzentration, die im Verlauf des Lebenszyklus in die Umweltkompartimenten gelangen kann, liegt für Luft bei $1,5 \cdot 10^{-3}$ - $4,2 \cdot 10^{-2}$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$, für Wasser bei 0,7 - 16 $\mu\text{g}/\text{L}$ und für Böden bei 0,4 - 4,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

In der Studie von Kiser et al. (2009) konnten im Abfluss von Kläranlagen in den USA Titankonzentrationen (< 700 nm) von < 5 bis $15 \mu\text{g/L}$ nachgewiesen werden und somit in Oberflächengewässer abfließen. In Labor-Kläranlagen wiesen die Autoren etwas niedrigere Werte nach, was durch die komplexeren Verhältnisse und Wechselwirkungen mit anderen Faktoren unter realen Bedingungen erklärt werden kann. So wiesen Domingos et al. (2008) nach, dass sich Huminsäuren stabilisierend auf Titandioxid-Partikel auswirken können und diese somit länger in Suspension verbleiben können. Nach Ansicht von Kiser et al. (2009) können Labortests einen ersten hinreichenden Hinweis zum Verhalten von nanoskaligen Partikeln in Kläranlagen liefern. Ob während der Deponierung oder beim Aufbringen von Klärschlämmen auf Böden Nanoobjekte, nanostrukturierte Materialien oder in eine Matrix eingebundene Nanoobjekte freigesetzt werden ist bisher nicht untersucht.

3.2.2 Exposition

Die Exposition der Umwelt gegenüber nanoskaligen TiO_2 -Partikeln erfolgt wahrscheinlich vornehmlich über den aquatischen Ausbreitungspfad. Bei der Produktion könnte zudem eine Exposition über die Luft erfolgen, was allerdings bei Messungen an TiO_2 -bezogenen Arbeitsplätzen bisher nicht nachgewiesen werden konnte (Kuhlbusch et al. 2009). Ob beim Reinigen oder bei Reparaturen der Maschinen nanoskalige Partikel mechanisch über den Luftpfad oder über das Waschwasser ins Abwasser und somit in die Umwelt gelangen können, ist noch nicht geklärt. Bei Verwendung von Produkten, welche nanoskaliges TiO_2 beinhalten – wie Sonnencremes oder Farben –, scheint eine Exposition der Umwelt über den aquatischen Pfad zu erfolgen. Je nach Verhalten der Partikel (z.B. Mobilität, Agglomeration) können Sedimente oder Böden als Senke für die Partikel dienen. Müller & Nowak (2008) berechneten den Risikoquotienten (RQ) für nanoskaliges Titandioxid aus den modellierten Konzentrationen in den Umweltkompartimenten (PEC) und aus ökotoxikologischen Daten (PNEC). Für die

Luft wurden RQ-Werte von 0,00015 und 0,004 und für Wasser Werte von $> 0,7$ und > 16 (jeweils realistische Betrachtung und worst-case-Betrachtung) berechnet. Da der Wert für Wasser bei der worst-case-Betrachtung > 1 ist, ist evtl. ein Risiko gegeben. Für Böden konnte kein Risikoquotient berechnet werden, da keine PNEC ermittelt werden konnten.

Der Mensch ist neben dem aquatischen Ausbreitungspfad einer direkten dermalen Exposition durch die Verwendung von Kosmetikprodukten, welche nanoskaliges TiO_2 enthalten, ausgesetzt. Erste Studien, die sich mit der Aufnahme von Nanopartikeln über die Haut befassen, sehen für gesunde Haut kein erhöhtes Risiko, NP oder NM über die Haut aufzunehmen (Nanoderm Final Report).

Arbeiter sind beim Verarbeiten von Produkten, die nanoskaliges TiO_2 enthalten wie zum Beispiel Außenwandfarben, ebenfalls einer dermalen, aber auch einer inhalativen und oralen Exposition ausgesetzt. Wie hoch diese Exposition ist und ob sich dadurch ein erhöhtes Risiko für die Arbeiter ergibt, ist noch nicht untersucht.

3.2.3 Weitere Informationen

Verschiedene Studien haben toxikologische Effekte von nanoskaligen TiO_2 gegenüber Bakterien (Adams 2006) und aquatischen Organismen wie *Daphnia magna* (Lovern & Klaper 2006, Oberdörster 2004, 2006) nachgewiesen. Für *Daphnia magna* konnte zudem in einer Studie gezeigt werden, dass der toxikologische Effekt partikelgrößenabhängig ist. So konnte bei durchschnittlich 25 nm großem TiO_2 ein EC_{50} Wert von 44 mg/L bestimmt werden, wohingegen für 100 nm großes TiO_2 kein EC_{50} Wert für alle eingesetzten Konzentrationen bestimmt werden konnte (Hund-Rinke & Simon 2006). Nach einer Studie von Wakefield et al. (2004) wurde nachgewiesen, dass Nano- TiO_2 , welches in Sonnencremes verwendet wird, Sauerstoffradikale erzeugen kann, welche ihrerseits wiederum die DNA beschädigen können. Allerdings muss noch geklärt

werden, ob die gebildeten Radikale bis zur DNA vordringen können, da eine Reihe von Barrieren überwunden werden müssen. Fryzek et al. (2003) konnten in ihrer Studie keinen Hinweis darauf finden, dass eine vermehrte Exposition gegenüber nanoskaligen Titandioxidpartikeln zu einer signifikanten Steigerungen der Mortalitätsrate führt.

Einige Unterschiede zwischen verschiedenen Ergebnissen lassen sich auf die Testdurchführung und Dispersions-Herstellung zurückführen (Klaine et al. 2008, Zhu et al. 2006). Insbesondere letztere scheint kritisch zu sein. Von daher ist es wichtig, dass die Herstellung der Dispersionen (Rühren unter Ultraschall, zufügen von Additiven, etc.) und Versuchsdurchführung detailliert beschrieben wird um vergleichbare Daten zu gewinnen. Eine detaillierte Beschreibung der ökotoxikologischen Effekte ist allerdings nicht Ziel dieser Studie und wurde hier nicht weiter betrachtet.

Eine wissenschaftlich fundierte Aussage über das Ausmaß des Gefährdungspotentials von nanoskaligen Titandioxidpartikeln in der Umwelt lässt sich zurzeit aufgrund der geringen und teilweise sich widersprechenden Ergebnisse nicht machen.

3.2.4 Spezielle Messtechnik

In der Studie von Kaegi et al. (2008) erfolgte der Nachweis der aus Außenwandfarben freigesetzten nanoskaligen Titandioxidpartikel mit Hilfe von elektronenmikroskopischen Verfahren wie REM- und TEM-Aufnahmen gekoppelt mit EDX-Analysen. Ergänzend dazu wurden chemische Analyseverfahren wie ICP-MS oder ICP-OES durchgeführt. Um den Partikelgrößenbereich der Proben auf 20-300 nm zu beschränken, wurden die Proben vorab zweifach zentrifugiert.

3.2.5 Produktuntersuchung: Außenwandfarbe mit nanoskaligen Titandioxid

Der Eintrag von nanoskaligen Titandioxid-Partikeln aus Außenwandfarben ins Abwasser wurde von Kaegi et al. (2008) untersucht. Die Studie zeigte, dass Partikel bei Regenereignissen aus Außenwandfarben ausgewaschen werden. Der Abfluss von den Fassaden wurde für der Analyse zweimal zentrifugiert um die Analyse auf Partikel < 300 nm zu beschränken. Sowohl im Regenwasser, das an einer neu gestrichenen Fassade ($600 \mu\text{g Ti/L}$ Regenwasserablauf der Fassade, wovon etwa $580 \mu\text{g / L}$ im Größenbereich > 20 nm und < 300 nm lagen) als auch in dem, das an einer zwei Jahre alten Fassade herunter gelaufen ist ($10 \mu\text{g Ti/L}$ Regenwasserablauf der Fassade, wovon $9 \mu\text{g/L}$ im Größenbereich > 20 nm und < 300 nm lagen), konnten nanoskalige Titandioxidpartikel nachgewiesen werden. Selbst im Regenwasser eines anliegenden Oberwasserablaufs war der Nachweis von nanoskaligen TiO_2 möglich. Durch wiederholte Regenereignisse konnten erhebliche Mengen an TiO_2 -Nanopartikel (bis zu 70 %, mündliche Auskunft) aus den Fassadenfarben ausgewaschen werden. Die Studie von Hsu & Chein (2007) zeigte, dass nanoskalige Titandioxidpartikel von Oberflächenbeschichtungen freigesetzt werden können. Während der Studie wurden die UV-Einstrahlung und mechanische Abreibung in einer Simulationsbox getestet. Dabei stellte sich heraus, dass sowohl das Material, welches beschichtet wird, als auch UV-Strahlung und eine mechanische Beanspruchung Einfluss auf die Emission von Partikeln < 200 nm hat. Die höchste Partikelemission wurde bei mit TiO_2 beschichteten Tonziegeln festgestellt wenn diese sowohl UV-Strahlung als auch mechanischer Belastungen ausgesetzt waren (nach 120 min durchschnittlich $279,6 \text{ \#}/\text{min}$ mit einem Median Anzahl-Durchmesser von $119,6$ nm).

Vorbau et al. (2009) haben eine Studie durchgeführt, die sich mit der Freisetzung von ZnO Nanopartikeln aus Oberflächenbeschichtungen bei Beanspruchung befasst. Dazu wurden mit nanoskaligen Partikel beschichtete Oberflächen unterschiedlich stark beansprucht und die Freisetzung der Partikel bestimmt. Die

simulierten Handhabungstechniken führten zu keinen signifikanten Freisetzen von nanoskaligen Partikeln. Allerdings wiesen die Autoren in ihrer Studie darauf hin, dass die neben dem Abrieb zusätzlich in die freigesetzte Partikelanzahl eingehende Abriebdispergierung die Reproduzierbarkeit der Untersuchungen beeinträchtigt und ihre Ergebnisse kritisch - aufgrund der noch zu optimierenden Messtechnik - betrachtet werden müssen. Es ist nicht bekannt, inwieweit sich diese Ergebnisse auch auf TiO₂-Lacke übertragen lassen.

3.2.6 Qualität der Literatur

Für die Emission von nanoskaligen Titandioxid aus Produkten oder zum Verhalten bei der Entsorgung (Kläranlage) lagen den Autoren vier Studien vor (Hsu & Chein 2007; Kaegi et al. 2008; Müller & Nowak 2008, Kiser et al. 2009), deren Qualität nach den in der Einleitung beschriebenen Kriterien bestimmt wird (siehe auch Tabelle 5).

Die Studie von Müller & Nowak (2008) war eine Modellstudie. Es ist fraglich, inwieweit die Ergebnisse dieser vereinfachten Modellstudie auf natürliche Systeme übertragbar sind, vor allem da verschiedene Quellen für den Eintrag von Nanopartikeln in die Umwelt oder verschiedene Flüsse zwischen Umweltkompartimenten nicht betrachtet wurden wie zum Beispiel die Klärschlammasbringung auf landwirtschaftlich genutzte Flächen oder Transport- oder Freisetzungprozesse zwischen Wasser und Sediment.

Bei der Studie von Hsu & Chein (2007) handelt es sich um eine Laborstudie. In der Studie erfolgte eine detaillierte Beschreibung des Versuchsdesigns, der analytischen Methoden und die Partikelgröße. Die Messungen erfolgten in einer Simulationsbox, so dass die gemessenen Ergebnisse idealisierte Bedingungen widerspiegeln. Der Effekt von Regenereignissen wurde allerdings nicht simuliert.

In der Studie von Kaegi et al. (2008) erfolgte eine detaillierte Beschreibung des Versuchsdesigns, der analytischen Methoden und der gemessenen Partikel. Die

Ergebnisse der Studie zeigen, dass auch unter realen Bedingungen Partikel in großer Anzahl freigesetzt werden können und somit in die Umwelt gelangen. Weitere Forschungen sollten an diese Studie anschließen, um die Ergebnisse zu verifizieren.

Kiser et al. (2009) analysierten das Verhalten von Titanpartikeln in Kläranlagen in den USA. Während der Studie wurde mit Hilfe eines Filters zwischen <700 nm und >700 nm differenziert. Neben der Feldstudie wurde ebenfalls Daten durch eine Laborkläranlage erhoben. Im Abfluss der Kläranlagen konnten zwischen $<5 - 15$ µg Titan/L ($< 0,7$ µm) nachgewiesen werden. Die Laborkläranlage wurde mit 11 nm großen Titanpartikeln betrieben. Die Laborversuche zeigten ähnliche Ergebnisse wie die Feldmessungen. Der im Rahmen der Studie betrachtete Größenbereich umfasst auch Objekte und Materialien im nicht nanoskaligen Bereich, so dass bei der quantifizierten Menge auch nichtnanoskalige Materialien mit quantifizierte wurden (denkbar wäre zum Beispiel nicht nanoskaliges TiO_2 als Weißpigment, welches seit Jahrzehnten in Farben eingesetzt wird). Dies muss bei der Verwendung der Daten (zum Beispiel zur Errechnung des RQ) berücksichtigt werden.

Tabelle 5: Tabellarische Darstellung der Qualität der Literatur zur Emission und dem Verhalten von nanoskaligem TiO₂ aus Produkten während des Lebenszyklus

Literatur	Primärpartikelgröße	Partikelanzahlgrößen- verteilung	Kristallphase und Kristallinität (REM/TEM- Aufnahmen)	Partikelmorphologie / Aggregation / Agglomeration	chemische Zusammensetzung	Spezifische Oberfläche	Zeta Potential	Oberflächenladung / Oberflächenverunreinigung	Oberflächenreinheit / Oberflächenverunreinigung	Stabilität von Suspensionen	Persistenz - Löslichkeit / Dispergierbarkeit	pH-Wert	BET-Oberfläche	Masse	Versuchsaufbau	Versuchsdurchführung	Bezugsquelle der Materialien	Dispergierung	Analytik	Bemerkungen
Kaegi et al. 2008	+	(+)	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-	+	+	+	-	-	+	ICP-MS, I-OES, ESEM, TEM, REM- EDX
Müller & Nowak 2008	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	Modellstudie
Vorbau et al. 2009															+	+				Untersuchungsmaterial ZnO
Hsu & Chein 2007	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-	-	SMPS (Größenbereich 15 - 661 nm)
Kiser et al. 2009	+	-	+	+	-	-	-	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	Kläranlagenversuch Differenzierung <700 nm und >700 nm,
Domingos et al. 2008	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	+	+	+	+	Suwannee River – Fulvinsäure
Fang et al. 2008	+	+	-	+	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-	+	Labortest mit natürlichen Böden
Guzman et al. 2006	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	
Ökotoxikologie																				
Hund-Rinke & Simon 2006	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	+	-	Ökotox. Tests
Zhang et al. 2005	-	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	Ökotox. Tests

+ Informationen vorhanden

- Informationen fehlen

o Informationen für die Fragestellung nicht relevant bzw. Erhebung für die Fragestellung nicht sinnvoll

3.2.7 Fazit

Während der Produktion scheint unter der Vorgabe eines sorgfältigen Umgangs mit einer Freisetzung von TiO_2 -Nanopartikeln in die Atmosphäre nicht zu rechnen zu sein. Ob beim Reinigen der Geräte nanoskaliges Titandioxid oder nanostrukturiertes Titandioxidmaterial ins Abwasser gelangt oder mechanisch in die Luft freigesetzt wird, ist zurzeit noch nicht untersucht.

Beim Gebrauch von Produkten, welche nanoskaliges Titandioxid als fotokatalytischen Wirkstoff enthalten, wurde in der Studie von Kaegi et al. (2008) und von Hsu & Chein (2007) eine Freisetzung von nanoskaligen Partikeln nachgewiesen. Kiser et al. (2009) wiesen in ihrer Feldstudie nach, dass ein geringer Anteil des eingetragenen Titans ($< 5 - 15 \mu\text{g/L}$ ($< 0,7 \mu\text{m}$)) in der Kläranlage nicht im Klärschlamm zurückgehalten wird, sondern durch die Kläranlage in die Oberflächengewässer gelangen kann. Ob während der Deponierung oder beim Aufbringen von Klärschlämmen auf Böden Nanoobjekte, nanostrukturierte Materialien oder in eine Matrix eingebundene Nanoobjekte freigesetzt werden, muss in weiteren Forschungsvorhaben untersucht werden.

Eine Exposition der Umwelt erfolgt vornehmlich über den aquatischen Ausbreitungspfad. Im Wasser können die nanoskaligen Materialien durch Organismen direkt oral aufgenommen werden oder indirekt über die Nahrungskette, über das Sediment oder über die Kiemen. Der Mensch ist neben dem aquatischen Ausbreitungspfad einer direkten dermalen Exposition durch die Verwendung von Kosmetikprodukten, welche nanoskaliges TiO_2 enthalten, ausgesetzt. Erste Studien, die sich mit der Aufnahme von Nanopartikeln über die Haut befassen, konnten für gesunde Haut kein erhöhtes Risiko feststellen (Nanoderm Final Report). Arbeiter sind beim Verarbeiten von Produkten, die nanoskaliges TiO_2 enthalten wie zum Beispiel Außenwandfarben, ebenfalls einer dermalen, aber auch einer inhalativen und oralen Exposition ausgesetzt. Wie hoch

diese Exposition ist und ob sich dadurch ein erhöhtes Risiko für die Arbeiter ergibt, ist noch nicht untersucht.

Um die Emission von nanoskaligem TiO_2 aus Produkten abschätzen zu können liegen zurzeit zu wenig quantitative Studien vor, welche eine umfassende Beurteilung zulassen.

Die vorliegenden Studien lassen den Schluss zu, dass eine Freisetzung von nanoskaligem TiO_2 -Partikeln erfolgen kann, wobei das Material auf dem die Farben und Beschichtungen aufgegeben wurden und die Art der Umwelteinflüsse Einfluss auf die freigesetzten Mengen nehmen.

Zum Verhalten und Verbleib bei der Entsorgung lag eine Studie vor, welche den Kläranlagenprozess betrachtete. Die Ergebnisse dieser Studie lassen den Schluss zu, dass ein gewisser Teil von den in die Kläranlagen eingetragenen Partikeln durch die Kläranlage in die Oberflächengewässer gelangen und somit zu einer Exposition von der aquatischen Umwelt führen können.

Um allerdings verallgemeinernde quantitative Aussage zur Emission und Exposition in den Umweltkompartimenten gegenüber nanoskaligem TiO_2 treffen zu können sind weitere Studien erforderlich um die bisherigen Ergebnisse zur verifizieren.

3.3 Carbon Black

Das deutsche Wort Ruß bezeichnet sowohl den undefiniert aus verschiedenen Quellen anfallenden Ruß als auch unter kontrollierten Bedingungen hergestellten Industrieruß. Im Folgenden soll ausschließlich der nanoskalige Industrieruß, englisch Carbon Black, näher betrachtet werden.

Industrieruße werden aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungen weiter in „Gummiruße“, die in der Kautschuk-verarbeitenden Industrie eingesetzt werden, und in Pigmentruße, die u. a. für Druckfarben und Lacke benötigt werden, unterschieden. Ungefähr 90 % der Gesamtmenge an Industrieruß verbraucht die Gummi-Industrie, davon 65 % in der Reifenherstellung (Stand 2002; BVT Merkblatt 2007). Heutige Reifen erhalten ihre hohe Laufleistung, Haltbarkeit und Straßenhaftung durch spezielle Nanostrukturruße, die in Reifen eingebracht werden. Dadurch lässt sich die Lebensdauer des Reifens optimieren und gleichzeitig weitere Eigenschaften wie z.B. die Griffigkeit verbessern (Jungblut 2008). Die geschätzte Jahresproduktion an Industrieruß lag 1996 weltweit bei rund 8 Mio. t. Im Jahr 2008 lag die Produktionsmenge allein bei Evonik bei 1,2 Millionen Tonnen. Evonik war damit der zweitgrößte Hersteller von Industrieruß weltweit (Homepage Evonik 2009).

Je nach Verwendungszweck werden Carbon Black Partikel mit unterschiedlichen durchschnittlichen Partikelgrößen zwischen 20 nm und 300 nm in der Industrie eingesetzt (Blackford & Simons 1987, Sirisinha & Prayoonchatphan 2001, Zu et al. 2001). Ruße, die aus unvollständigen Verbrennungsprozessen stammen (z. B. Verkehrsemissionen), werden hier als elementarer Kohlenstoff (EC) bzw. Black Carbon bezeichnet.

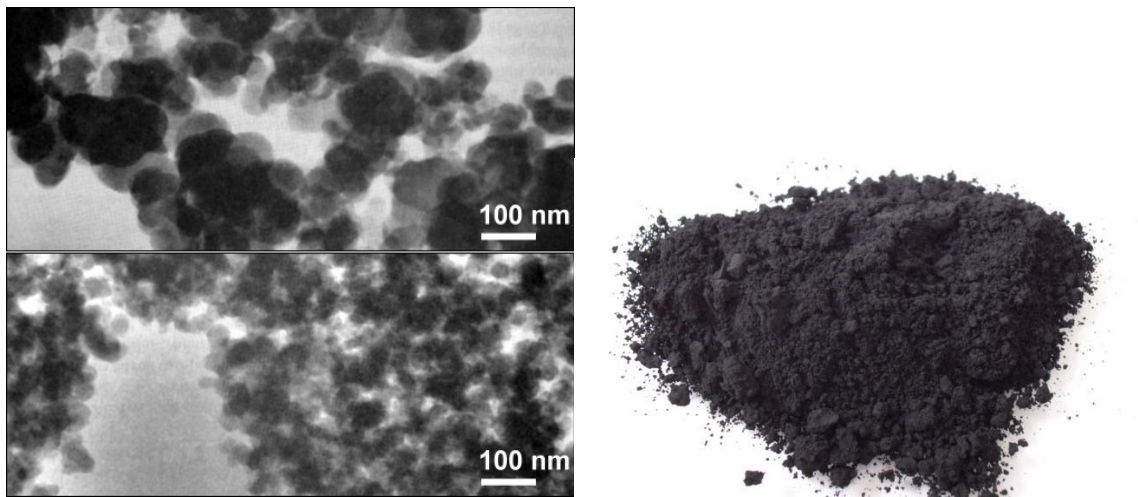


Foto 3: Channel- (links oben), Furnace-Ruß (links unten) und Flammruß (Wikipedia, 2009)

3.3.1 Freisetzung

Die Freisetzung von Nanomaterialien aus Produkten kann im Verlauf des Lebenszyklus eines Materials an den Abschnitten Produktion, Verwendung oder Entsorgung, erfolgen (Siehe Abbildung 3 und Abbildung 8).

Insbesondere Aufgrund der großen Produktionsmengen stellt sich die Frage, ob nanoskaliges Carbon Black in die Umwelt gelangen kann und wie es sich dort verhält (Mobilität, Persistenz) und ob damit Risiken für Mensch und Umwelt verbunden sind.

Insgesamt liegen den Autoren der Studie für die Freisetzung von nanoskaligen Carbon Black-Partikeln aus Produkten keine Studien vor, die sich explizit mit der Freisetzung von nanoskaligen Carbon Black Partikeln aus Produkten befassen. Allerdings gibt es verschiedene Veröffentlichungen, die sich allgemein mit der Emission von Reifenabrieb (zum Beispiel Wik et al. 2008; Thorpe 2008) oder aus Laserdruckern (Tonern) befassen (zum Beispiel He at al. 2007, Bake & Moriske 2006).

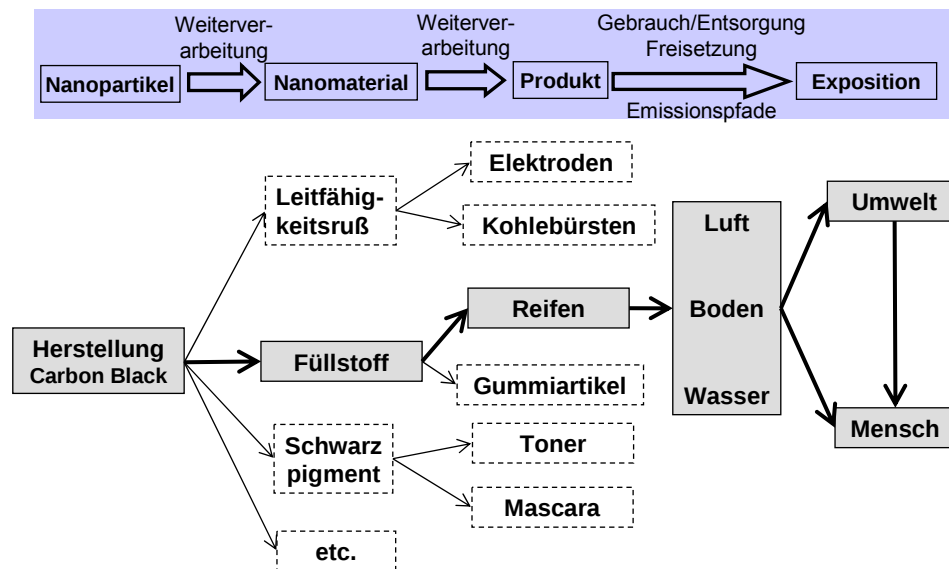


Abbildung 8: Lebenszyklus und mögliche Freisetzungspfade von nanoskaligem Carbon Black aus Produkten, hier exemplarisch für Reifen dargestellt

Produktion

Der Kontakt mit ungebundenem Carbon Black ist insbesondere bei dessen Herstellung zu erwarten. Wie eine Untersuchung zur Freisetzung von Carbon Black bei dessen industrieller Abfüllung gezeigt hat, werden beim Abfüllprozess Carbon Black-haltige Partikel hauptsächlich > 400 nm (Moden bei $1 \mu\text{m}$ und $8 \mu\text{m}$ aerodynamischer Durchmesser, d_{ae}) freigesetzt (Kuhlbusch et al. 2004). Ultrafeine Rußpartikel (< 100 nm d_{ae}) konnten in dieser Studie den Emissionen von Gasheizöfen und Gabelstaplern zugeordnet werden. Der Abfüllungsprozess von Carbon Black ist bei sorgsamer Handhabung demnach keine signifikante Quelle für nanoskalige Carbon Black Partikel. Auch weitere Untersuchungen von Aerosolpartikeln während der Carbon Black Produktion in Reaktorräumen und solchen zur Pelletierung haben gezeigt, dass im ungestörten Betriebsablauf keine Freisetzung von nanoskaligen Carbon Black Partikeln zu erwarten ist (Kuhlbusch & Fissan 2006). Eine Freisetzung kann aber bei Leckagen und Unfällen erfolgen.

Verwendung

Bis zur Verfassung des vorliegenden Berichts lagen den Autoren keine Studien vor, die sich explizit mit der Emission von nanoskaligen Carbon Black Partikeln aus Produkten während des Gebrauchs befassen. Allerdings gibt es verschiedene Veröffentlichungen die sich allgemein mit der Emission von Reifenabrieb (zum Beispiel Wik et al. 2008; Thorpe 2008) oder aus Laserdruckern (Tonern) befassen (zum Beispiel He at al. 2007, Bake & Moriske 2006), welche eine Quelle für die Freisetzung von nanoskaligen Carbon Black-Partikeln sein können.

Deponierung, Recycling

Bis zur Verfassung des vorliegenden Berichts lagen den Autoren keine Studien vor, die sich mit der Freisetzung von nanoskaligen Carbon Black Partikeln aus Produkten (z. B. Druckfarben, Lacke, Plastik), einschließlich Reifen, während der Deponierung oder des Recyclings befassen.

3.3.2 Exposition

Prinzipiell kann Carbon Black über die Atemluft, durch Verschlucken oder über die Haut aufgenommen werden.

Die Anwendungsgebiete lassen hauptsächlich eine Freisetzung über den Luftpfad erwarten (durch Verbrennung, Abrieb, etc.). Bei einer Ausbreitung über den Luftpfad erfolgt u.a. auch eine Ablagerung auf Oberflächen und die Partikel können ausgewaschen werden und gelangen somit auf Böden und ins Gewässer. Welche Größenordnung der Eintrag über die Luft einnimmt, muss durch weitere Studien geklärt werden. Es scheint allerdings, dass der Eintrag durch nanoskaliges Carbon Black aufgrund der hohen Hintergrundkonzentration an Black Carbon in natürlichen Kompartimenten eher eine vernachlässigbare Rolle einnimmt (Koelmanns et al. 2008).

Der Mensch ist demnach nanoskaligem Carbon Black vornehmlich über den luftgetragenen Pfad ausgesetzt.

Es kann davon ausgegangen werden, dass Tiere ebenfalls vornehmlich über den inhalatorischen Pfad nanoskaligem Carbon Black ausgesetzt sind. Zudem ist es denkbar, dass eine sekundäre orale Aufnahme beim regelmäßigen Putzen erfolgt.

Entsprechend den Ergebnissen des Nanoderm-Projektes ist über die gesunde menschliche Haut mit keiner Aufnahme zu rechnen, wobei dieselben Unsicherheiten gelten wie auch bei den anderen Materialien. Ob dies auch für verschiedene andere Organismen wie zum Beispiel Amphibien gilt, muss noch geklärt werden.

Aufgrund der bisher zusammengetragenen Informationen können keine Aussagen zur Exposition von Mensch und Umwelt gegenüber industriell erzeugtem Carbon Black getroffen werden.

3.3.3 Weitere Informationen

Wie in einer epidemiologischen Studie zur Exposition gegenüber Carbon Black nachgewiesen werden konnte, führt eine erhöhte Exposition zu einem Anstieg von Hustenbeschwerden sowie zu verstärktem Auswurf und zu einer Abnahme der Lungenfunktion (Gardiner et al. 2001). In einer weiteren epidemiologischen Untersuchung konnte ein positiver Zusammenhang zwischen dem Auftreten von chronischer Bronchitis und der Exposition gegenüber Carbon Black aufgezeigt werden (Harber et al. 2003). Ebenso konnte eine karzinogene Wirkung von Carbon Black aus Druckerschwärze nachgewiesen werden. Diese ist wahrscheinlich auf die Adsorption von PAKs auf der Oberfläche von Carbon Black (Casey et al. 1983) zurückzuführen. Auf der anderen Seite konnte kein erhöhtes Mortalitätsrisiko durch Lungenkrebs bei Exposition von Carbon Black festgestellt werden (Sorahan et al. 2001). Carbon Black kann durch Emissionen der industriellen Erzeuger freigesetzt werden. Gelangt Carbon Black ins aquatische Sediment, ist dessen Konzentration

im Vergleich zur Konzentration natürlich vorkommender, nanoskaliger Rußpartikel vernachlässigbar (Koelmans et al. 2008). Folglich scheinen die Exposition und mögliche toxische Effekte von Carbon Black in Gegenwart natürlicher, nanoskaliger Rußpartikel evtl. eher vernachlässigbar.

Ferner wird diskutiert, in wieweit Carbon Black, welches in Böden oder ins Grundwasser gelangt, den Transport von hydrophoben, organischen Schadstoffen (hydrophobic organic contaminants - HOCs) fördert. Dabei scheinen die Affinität der HOCs zu Carbon Black und die Desorptionsenergie zum Lösen der HOCs von Carbon Black den entscheidenden Einfluss auf den Schadstofftransport durch Carbon Black in Böden und Grundwasser zu haben (Hofmann & Kammer 2009).

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Untersuchungen zur Toxizität von Carbon Black noch unzureichend sind, um eine fundierte Aussage treffen zu können.

3.3.4 Spezielle Messtechnik

Es gibt verschiedene Ansätze, Carbon Black Partikel in Luft, Wasser, Böden oder Sedimenten nachzuweisen: einen optischen, einen thermischen und einen chemischen Ansatz.

Bei den Vorgehensweisen wird zumeist nicht Carbon Black-haltiges organisches Material aus den Proben mittels selektiver Oxidation entfernt. Das übrig bleibende Carbon Black wird mit verschiedenen mikroskopischen Verfahren, Titration, Coulometrie, ^{13}C NMR, molekularen Marker-Analysen oder Elementaranalysen untersucht (Kuhlbusch, 1998; Nowak & Bucheli 2007).

Generell zeigen diese und weitere Arbeiten von z. B. Schmidt et al. (2001) die generelle Problematik in der Quantifizierung und Identifizierung amorphen elementaren Kohlenstoffs (aus unvollständiger Verbrennung oder Industrieruß) in Umweltproben.

3.3.5 Produktuntersuchung: Reifen mit nanoskaligen Carbon Black als Füllstoff

Im Rahmen der Literaturstudie konnten keine Studien ausfindig gemacht werden, die sich explizit mit der Freisetzung von nanoskaligen Carbon Black Partikeln aus Reifen beschäftigen haben.

Dennoch gibt es einige Studien, die sich allgemein mit der Emission von Partikeln aus Reifen beschäftigen (Dahl et al. 2005; Wahlin et al. 2005; Thorpe & Harrison 2008, Wik et al. 2008). Die Ergebnisse dieser Studien werden im Folgenden näher erläutert.

Lükewille et al. (2001) fanden in ihrer Studie heraus, dass Reifenabrieb nach Resuspension den zweitgrößten Beitrag an nicht durch Abgase freigesetzte PM_{10} -Masse aus dem Verkehr liefert. Thorpe & Harrison (2008) ermittelten hingegen einen stärkeren Beitrag am PM_{10} für Bremsabrieb. Die Masse, Größenverteilung und chemische Zusammensetzung des Reifenabriebs hängt von vielen Faktoren ab wie Reifentyp, Eigenschaften der Straßenoberfläche, Eigenschaften des Kraftfahrzeugs und Abnutzungsgrad des Reifens. Der prozentuale Anteil an Carbon Black im Reifen beträgt ca. 22 -30 % (Environment Agency 1998).

Reifenabrieb entsteht hauptsächlich durch mechanische Prozesse, so dass viele Studien durch Reifenabrieb freigesetzte Partikel der Grobstaubfraktion ($> PM_{2.5}$) zugeordnet haben. Die Variationsbreite der Größenverteilung ist aber so groß, dass Reifenabrieb ebenfalls einen Beitrag zur Ultra-Feinstaubfraktion leisten kann (Thorpe & Harrison 2008) und Reifenabriebsmessungen in Kopenhagen haben gezeigt, dass durch Reifenabrieb ultrafeine Partikel (< 100 nm) freigesetzt werden (Fauser, 1999).

Innerhalb der vom Swedish National Road and Transport Research Institute durchgeführten Studie WearTox wurde anhand eines Straßensimulators festgestellt, dass zwar der größte Massenbeitrag beim Reifenabrieb durch grobe Partikel erzeugt wird, die höchste Anzahlkonzentration aber je nach Reifentyp, Fahruntergrund und Fahrgeschwindigkeit zwischen 15-50 nm elektrischen

Mobilitätsdurchmesser liegt (Dahl et al., 2005). Ergänzende TEM Analysen haben gezeigt, dass Einzelpartikel aber auch Agglomerate bestehend aus sphärischen Einzelpartikeln von mehr als 100 nm Durchmesser emittiert werden. In beiden Studien (Fauser 1999, Dahl 2005) bleibt aber unklar, ob die gemessenen Partikel < 100 nm „original“ Carbon Black Partikel oder neu - durch homogene Nukleation gebildete - Black Carbon Partikel sind.

Laut Wik et al. (2008) gibt es derzeit keine Hinweise, dass das im Reifenabrieb enthaltene Carbon Black toxisch wirkt (Wik et al. 2008).

3.3.6 Qualität der Literatur

Die Studien, die für die Emission von nanoskaligen Carbon Black aus Reifen herangezogen wurden, befassten sich nicht explizit mit der Freisetzung von nanoskaligem Carbon Black aus Reifen, sondern untersuchten allgemein Reifenabriebsprozesse (Tabelle 6).

Die Studien von Fauser (1999) und Dahl et al. (2008) bestimmten die Partikelgrößenverteilung des Reifenabriebs. Fauser (1999) detektierte sowohl Partikel im Größenbereich um 7 µm als auch im Größenbereich < 1 µm (inklusive ultrafeinen Partikel Fraktionen). Dahl et al. 2008 fanden ebenfalls Reifenabriebspartikel im ultrafeinen Bereich, die mittels TEM Aufnahmen den Rußpartikeln zugeschrieben wurden. Ob es sich bei den detektierten Partikeln um technisch hergestelltes Carbon Black oder durch sekundäre Prozesse entstandenes Black Carbon handelt, wurde durch die Autoren der Studien nicht geklärt.

In der Studie von Wahlin et al. (2008) (Filtermessungen PM₁₀) erfolgte keine Größendifferenzierung zwischen nanoskaligen und nicht nanoskaligen Partikeln.

Tabelle 6: Tabellarische Darstellung der Qualität der Literatur zur Emission und dem Verhalten von nanoskaligem Carbon Black aus
Produkten während des Lebenszyklus

	Primärpartikelgröße	Partikelanzahlgrößen-verteilung	Partikelmorphologie / Kristallphase und Kristallinität (REM/TEM-Aufnahmen)	Aggregation / Agglomeration	chemische Zusammensetzung	Spezifische Oberfläche	Oberflächenladung / Zeta Potential	Oberflächenreinheit / Oberflächenverunreinigung	Stabilität von Suspensionen	Persistenz - Löslichkeit / Dispergierbarkeit	pH-Wert	BET-Oberfläche	Masse	Versuchsaufbau	Versuchsdurchführung	Bezugsquelle der Materialien	Dispergierung	Analytik	Bemerkungen
Literatur																			
Wik et al. 2008	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	Review - Reifenabrieb
Nowak & Bucheli 2007	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	Review
Fauser 1999	o	+	-	-	-	-	-	-	o	o	o	o	+	+	+	-	o	+	
Dahl et al. 2005	-	+	+	+	-	-	-	-	o	o	o	o	-	+	+	-	o	+	Studie zum Reifenabrieb
Wahlin et al. 2005	o	-	-	-	+	-	-	-	o	o	o	o	+	+	+	-	o	+	Studie zum Reifenabrieb, Filterproben

+ Informationen vorhanden

- Informationen fehlen

o Informationen für die Fragestellung nicht relevant bzw. Erhebung für die Fragestellung nicht sinnvoll

3.3.7 Fazit

Die Emission von Carbon Black und dessen mögliche gesundheitliche Gefährdungen für den Menschen können zurzeit aufgrund mangelnder Informationen nicht hinreichend abgeschätzt werden. Der Kontakt mit ungebundenem Carbon Black ist insbesondere bei dessen Herstellung zu erwarten. Allerdings konnten Untersuchungen an Arbeitsplätzen zeigen, dass bei der Produktion keine relevante Freisetzung von nanoskaligen Carbon Black Partikeln nachgewiesen werden konnte, sofern die Anlage ordnungsgemäß betrieben wurde.

Bei der Verwendung von nanoskaligem Carbon Black als Füllstoff in Reifen konnte nachgewiesen werden, dass neben der Hauptfraktion im μm -Bereich auch Partikel in der Ultrafeinstaubfraktion freigesetzt werden können (Fauser 2009, Thorpe & Harrison 2008, Dahl et al. 2005). Ob es sich bei den emittierten Partikeln tatsächlich um primäres Carbon Black oder sekundäres durch Abrieb oder durch die Hitze beim Betrieb entstandene Black Carbon Partikel handelt ist bis dato nicht geklärt oder quantifiziert worden. Es ist allerdings davon auszugehen, dass die beim Abrieb detektieren nanoskaligen Partikel sekundär durch Hitze entstandenen Black Carbon Partikel sind und nicht primäre nanoskaligen Carbon-Black Produktpartikel.

Untersuchungen zur Freisetzung von Carbon Black bei der Entsorgung sind dem Autor nicht bekannt.

Prinzipiell kann Carbon Black über die Atemluft, durch Verschlucken oder über die Haut aufgenommen werden. Die Anwendungsgebiete lassen eine Freisetzung vornehmlich über den Luftpfad erwarten. Der Mensch ist demnach nanoskaligem Carbon Black vornehmlich über den inhalatorischen Pfad ausgesetzt. Nach den Ergebnissen des Nanoderm Abschlussberichtes ist über die gesunde Haut mit keiner Aufnahme zu rechnen. Es kann davon ausgegangen werden, dass Tiere ebenfalls vornehmlich über den inhalatorischen Pfad nanoskaligem Carbon Black

ausgesetzt sind. Ob die dermale und orale Aufnahme bei Tieren eine bedeutendere Rolle einnimmt, muss noch geklärt werden. Es ist ebenfalls vorstellbar, dass über den Luftpfad durch Sedimentation oder Auswaschung nanoskaliges Carbon Black in den Boden und Oberflächengewässer gelangt. Der Eintrag durch nanoskaliges Carbon Black scheint allerdings aufgrund der hohen Hintergrundkonzentration in natürlichen Kompartimenten eher eine vernachlässigbare Rolle einzunehmen (Koelmanns et al. 2008).

Zur Beurteilung der Emission von nanoskaligen Carbon Black Partikeln liegen zurzeit wenige Studien vor.

Für die Emission bei der Produktion haben Studien gezeigt, dass bei einem ungestörten Betriebsablauf keine Freisetzung von Carbon Black Partikeln nachgewiesen werden konnte.

Zur Emission von nanoskaligen Carbon Black Partikeln beim Gebrauch von Produkten (Reifen) lagen den Autoren keine Studien vor, die sich direkt mit der Freisetzung von Carbon Black Partikeln aus Reifen befassten. Die für diese Studie herangezogenen Daten zum Reifenabrieb lassen allerdings den Schluss zu, dass beim Gebrauch der Reifen keine industriell hergestellten nanoskaligen Carbon Black Partikel freigesetzt werden, sondern - wenn im nanoskaligen Bereich dann - durch sekundäre Prozesse gebildete Black Carbon Partikel.

Zur Entsorgung lagen den Autoren keine Studien vor.

Zurzeit scheint eine Freisetzung und die Exposition der Umweltkompartimente eine untergeordnete Bedeutung einzunehmen – im Vergleich zu der hohen Hintergrundkonzentration von Black Carbon Partikeln in der Umwelt. Allerdings können zurzeit aufgrund der geringen Datenbasis keine verallgemeinernden Aussagen zur Emission und Exposition getroffen werden und weitere Studien zur Verifizierung der Ergebnisse sind erforderlich.

3.4 Ceroxid

Nanoskaliges Ceroxid kommt aktuell in einer Vielzahl von Produkten zum Einsatz, u.a. als Zusatzstoff für Diesel in Abgaskatalysatoren (Corma et al. 2004b; Zheng et al. 2005), als Poliermittel für optische Gläser und Halbleitersubstrate, als Antireflexbeschichtung für Infrarotfilter und in Brennstoffzellen. In jüngster Zeit wurde auch festgestellt, dass nanoskaliges Ceroxid antioxidative Aktivitäten bei physiologischen pH-Werten hat sowie in der Biomedizin evtl. als Schutz gegen Strahlungsschäden, oxidativen Stress und Entzündungen eingesetzt werden kann (Referenzen in Asati et al. 2009). Diese Eigenschaften beruhen zumeist auf der leichten Reversibilität der zwei Oxidationstufen von Ceroxid (Ce^{3+} und Ce^{4+}). Neben der hohen praktischen Relevanz war Ceroxid zudem Gegenstand der Untersuchungen im BMBF geförderten Projekt „NanoCare“ und ist daher exemplarisch z.B. in Hinblick auf Löslichkeit oder Agglomerationsverhalten gut untersucht.

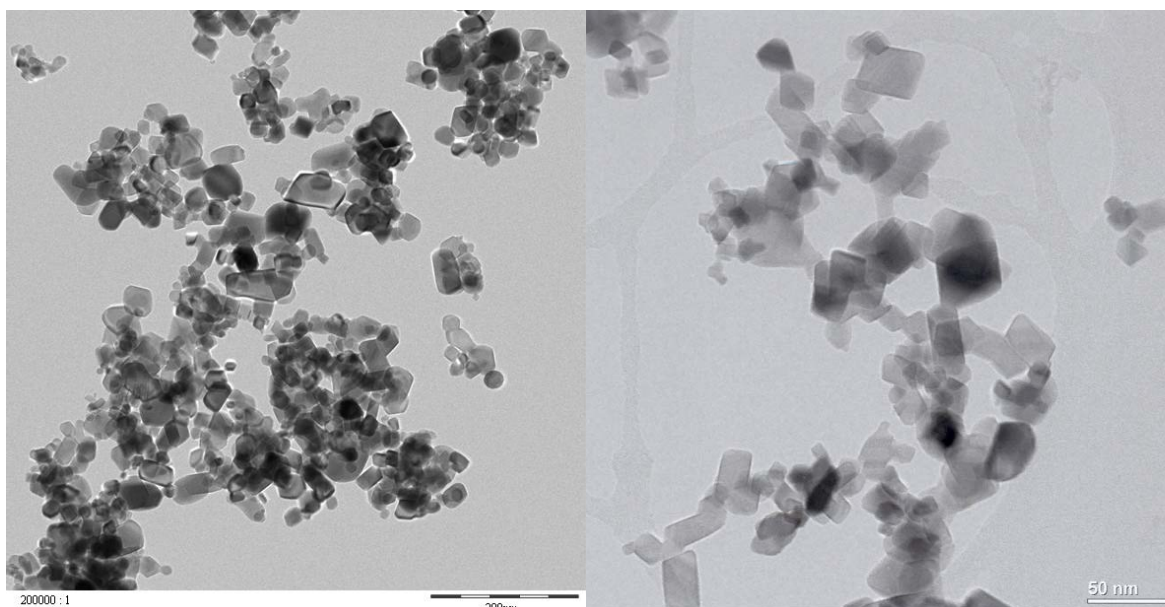


Foto 4: Ceroxid 70 nm (links) und 23 nm Partikeldurchmesser (rechts) (NanoCare 2009)

Über den Einfluss und das Verhalten von nanoskaligem Ceroxid in der Umwelt ist bislang wenig bekannt. Erste Hinweise zum Verhalten und zur Mobilität können aus Interaktionsstudien mit Organismen abgeleitet werden (z. B. NanoCare).

3.4.1 Freisetzung

Die Freisetzung von Nanomaterialien aus Produkten kann im Verlauf des Lebenszyklus eines Materials an unterschiedlichen Abschnitten, wie Produktion, Verwendung oder Entsorgung, erfolgen (Siehe Abbildung 3 und Abbildung 9).

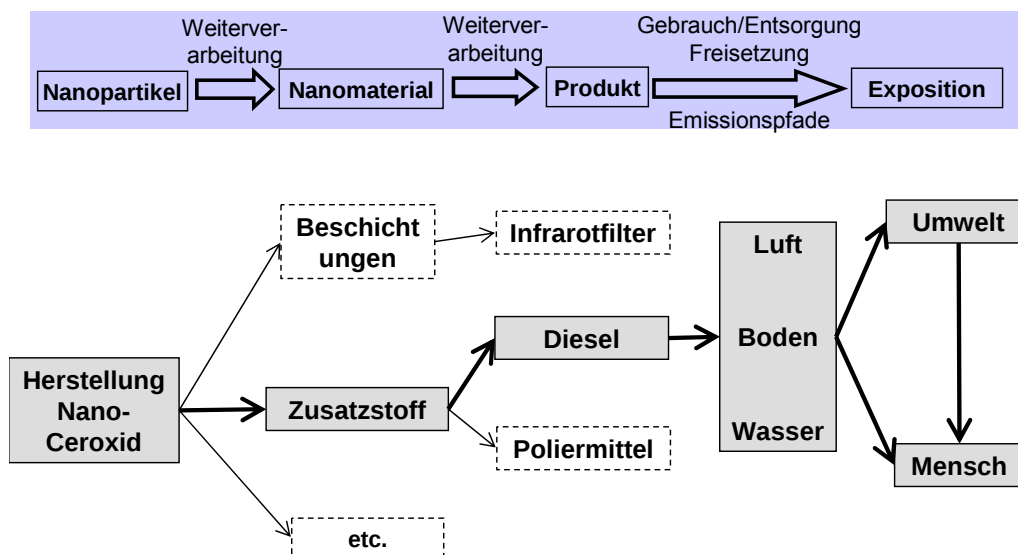


Abbildung 9: Lebenszyklus und mögliche Freisetzungspfade von nanoskaligem Ceroxid aus Produkten, hier exemplarisch für das Additiv für Diesel dargestellt

Genau wie für die anderen untersuchten Produkte stellt sich auch für nanoskaliges Ceroxid die Frage, ob es in die Umwelt gelangen kann, wie es sich dort verhält (Mobilität, Persistenz) und ob damit gesundheitliche Risiken verbunden sind.

Insgesamt liegen den Autoren zur Freisetzung von nanoskaligen Ceroxid vier Studien vor (Park et al. 2008, Limbach et al. 2008, Jung et al. 2005, Farfaletti et al. 2005).

Produktion

Zur Freisetzung von nanoskaligem Ceroxid während der Produktion und Weiterverarbeitung liegen den Autoren keine Veröffentlichungen und spezifischen Informationen vor.

Verwendung

Ceroxid findet vorrangig Anwendungen als Katalysator (z. B. in Dieslkraftstoff), als Poliermittel, in Beschichtungen als IR- und UV-Filter und als Elektrolyt in Brennstoffzellen (Asati et al. 2009). In jüngster Zeit findet es auch in der Biomedizin Anwendung (antioxidative Aktivitäten bei physiologischen pH-Werten - Referenzen in Asati et al. 2009).

Freisetzungen in den biomedizinischen Anwendungen sind gewollt und von daher kann von einer inneren Exposition ausgegangen werden. Bei den Anwendungen in Beschichtungen muss auch mit einer Freisetzung wie für Titandioxid beschrieben durch z. B. Auswaschung und Abrieb gerechnet werden. Freisetzungen beim Einsatz als Poliermittel hängen stark von der Zusammensetzung des Mittels sowie den technischen Schutzeinrichtungen ab. Es ist dabei aber mit einer Freisetzung zu rechnen.

Auch beim Einsatz als Katalysator auf Oberflächen (Vergleichbar zu Platingruppenmetallen in Autokatalysatoren) bzw. in Kraftstoffen ist mit einer Freisetzung in die Umwelt zu rechnen. Letztere wird im Detail noch diskutiert.

Den Autoren liegen zurzeit drei Studien vor (Park et al. 2008, Jung et al. 2005, Farfaletti et al. 2005), die sich mit der Emission von nanoskaligem Ceroxid aus Dieselmotoren beschäftigen.

Deponierung, Recycling, Verbrennung

Den Autoren liegt eine Studie von Limbach et al. (2008) vor, die sich mit der Rückhaltung und Entfernung von oxidierten Nanopartikeln (unter anderem Ceroxid) aus Modell-Kläranlagen beschäftigt. Die Ceroxid-Partikel wurden mit nicht-

abbaubaren und abbaubaren Additiven dispergiert. Die Autoren wiesen die stabilisierende Wirkung des Abwassers auf die nanoskaligen Partikel nach, so dass im Abfluss der Kläranlage 2-5 ppm von 100 ppm Ceroxid Partikeln nachgewiesen werden konnten, die kleiner waren als 200 nm.

3.4.2 Exposition

Eine Exposition der Umwelt mit Cer-Nanopartikeln kann über die Atmosphäre erfolgen, wenn ceroxidhaltige Materialien verbrannt werden, oder bei Poliervorgängen oder Beschichtungen über das Abwasser in die Umwelt gelangen. Zudem können Partikel aus der Atmosphäre sedimentieren oder ausgewaschen werden und somit in den aquatischen Ausbreitungspfad und den Boden übergehen.

Eine Modellstudie von Park et al. (2008) konnte keine erhöhte Belastung von Böden durch den vermehrten Einsatz von nanoskaligem Ceroxid als Additiv in Kraftstoffen feststellen. Nach dieser Studie ist bis zum Jahr 2020 mit einer Reduktion - durch die Zugabe von 5000 $\mu\text{g/L}$ nanoskaliges Ceroxid zu Dieselmotorkraftstoffen - von Feinstäuben von mehr als 70.000 t/a auszugehen. Gleichzeitig ergibt sich eine Emission von Ceroxid von max. 1.255 t/a, wobei offen ist, welche Mengen dabei als nanoskaliges Ceroxid anfallen.

Messungen an einer Verkehrsstation in Newcastle (UK) konnten durch den Zusatz von nanoskaligem Ceroxid zum Kraftstoff eine Reduzierung der Gesamtfeinstaubbelastung in der Atmosphäre nachweisen bei einem gleichzeitigen signifikanten Anstieg des ausgestoßenen Ceroxids (gemessen als Cer, Park et al. 2008). Somit ist bei diesem Einsatz eindeutig mit einer erhöhten Exposition zu rechnen.

Gelangt nanoskaliges Ceroxid ins Abwasser (z. B. bei Einsatz in Kosmetika oder in Beschichtungen), wird ein Großteil der Partikel im Klärschlamm zurückgehalten. Von 100 ppm fließen allerdings etwa 2-5 ppm Ceroxid durch die Kläranlage

hindurch und gelangen direkt in die Oberflächengewässer (Limbach et al. 2008). Wenn der Klärschlamm auf Böden aufgetragen wird, können beim Abbau des Klärschlammes (je nach Art und Anteil des organischen Kohlenstoffs im Klärschlamm) Ceroxid-Partikel freigesetzt werden und in den Boden gelangen. Ob es sich dann dabei um nanoskalige Partikel, Agglomerate oder in Matrices eingebundene Ceroxid-Partikel handelt muss noch durch weitere Studien geklärt werden.

Nanoskaliges Cer, welches aus Verbrennungsvorgängen in die Atmosphäre emittiert wird, kann vom Menschen über Inhalation aufgenommen werden.

Die Konzentration in der Atmosphäre von nanoskaligem Cer betrug während der Studie von Park et al. (2008) in Newcastle (UK) $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Eine Modellierung für eine Straßenschlucht kam auf Werte zwischen 20 und $80 \mu\text{g Ce}/\text{m}^3$ Luft (Park et al. 2008).

Aufgrund der geringen Datenbasis bedarf es weiterer Forschung, um fundierte Aussagen zur Exposition von Mensch und Umwelt treffen zu können.

3.4.3 Weitere Informationen

Lin et al. (2006) konnten in einer in-vitro Studie nachweisen, dass 20 nm große Ceroxid-Partikel oxidativen Stress verursachen und somit zu einer Schädigung der Zellmembranen führen können. Bei der Studie wurden menschliche Lungenkrebszellen (A549) 36, 48 und 72h verschiedenen Konzentrationen - 3,5, 10,5 und $23,3 \mu\text{g}/\text{ml}$ - von CeO_2 -Nanopartikeln ausgesetzt. Die Studie zeigte, dass die Lebensfähigkeit der Zellen nach den Versuchen in Abhängigkeit der Konzentration auf 88%, 67,7% und 53,9% abgenommen hatte. Weiterhin konnte eine von der Zeit und Dosis abhängige Reaktion beobachtet werden. Ob allerdings die *in-vitro*-Beobachtungen auch außerhalb der Laboratorien auftreten, muss noch durch weitere Studien verifiziert werden. Zumal die Studie von Park et al. (2008)

keine negativen Effekte von nanoskaligem Ceroxid in *in-vitro*-Studien nachweisen konnte. Tests mit Lungengewebe, bei denen die Zellen drei Stunden lang unterschiedlichen Ceroxid-Konzentrationen ausgesetzt waren, fanden ebenfalls keine negativen Effekte (zum Beispiel keine Verringerung der Vitalität der Zellen, keinen Nachweis von Entzündungsfaktoren). Allerdings konnte eine konzentrationsunabhängige Steigerung der Katalyseaktivität verzeichnet werden, der jedoch keinen negativen Effekt auf die Vitalität der Zellen hatte.

Wie im Review von Asati et al. (2009) aufgeführt, kann nanoskaliges Ceroxid auch positive Effekte *in vitro* zeigen (z. B. als Antioxidanz, antiinflammatorisch). Diese teilweise konträren Ergebnisse deuten darauf hin, dass schon leichte Modifikationen die Eigenschaften der Nanopartikel deutlich beeinflussen können.

In vitro- und *in vivo*-Untersuchungen zu verschiedenen nanoskaligen Ceroxiden und dotierten Ceroxiden wurden im Rahmen des BMBF-Projektes NanoCare durchgeführt und sind in einem Bericht zusammengefasst (Health related Aspects of Nanomaterials - Final Scientific Report). Im Rahmen des NanoCare Projektes wurde nachgewiesen, dass einige der nanoskaligen CeO₂-Modifikationen höhere inflammatorische Reaktion *in-vivo* hervorgerufen haben, als nanoskaliges TiO₂ Partikel.

3.4.4 Spezielle Messtechnik

Für nanoskaliges Ceroxid gibt es keine spezielle Messtechnik. Allgemein können die gleichen Messtechniken wie für TiO₂ und andere oxidierte Metalle verwendet werden. Messtechniken, die nach Größenfraktionierung verwendet werden können sind z. B. chemische Analysen mittels AAS, ICP-MS, ICP-OES. Physikalische Methoden können entsprechend den Beschreibungen in Abschnitt 2 verwendet werden.

3.4.5 Produktuntersuchung: nanoskaliges Ceroxid als Additiv für Dieselkraftstoffe

Den Autoren liegen zurzeit drei Studien (Park et al. 2008, Farfaletti et al. 2005 und Jung et al. 2005) vor, die sich mit der Emission von nanoskaligem Ceroxid aus Dieselkraftstoffen beschäftigen. In der Studie von Park et al. (2008) wurden sowohl Messungen als auch Modellierungen durchgeführt, welche Bedingungen an einer Straßenschlucht und eine mögliche Bodenbelastung in der Nähe von Straßen modellierten. Die Autoren konnten an einer Messstation eine signifikante Erhöhung von Cer auf PM10 Filtern nachweisen, nachdem nanoskaliges Ceroxid (9 nm Partikeldurchmesser, 5000 µg/L) Dieselkraftstoffen von Bussen zugesetzt wurde (vorher $0,00015 \pm 0,00006 \text{ µg Ce/m}^3$ nachher $0,00061 \pm 0,00029 \text{ µg Ce/m}^3$). Die Erhöhung des Cers hatte keine Erhöhung der PM-induzierten oxidativen Kapazität zur Folge oder eine Erhöhung der biologisch interessanten Metalle wie Eisen, Kupfer oder Zink (Park et al 2008). Zwei weitere Messstandorte zeigten entsprechend der Erwartung keine Änderung der Cer-Konzentration in PM10 – was die geringere Frequentierung an diesen Standorten mit Fahrzeugen, die Ceroxid zum Diesel zugesetzt hatten, widerspiegelt.

Neben den Daten der Feldstudie wurden Modellierungen durchgeführt, welche die mögliche Bodenbelastung auf Böden an stark befahrenen Straßen unter der Annahme, dass alle Ceriumoxid Emissionen über 40 Jahre akkumulieren würden, berechnen. Die Autoren kamen zu dem Ergebnis, dass in einem Umkreis von 26 m um die Quelle Werte zwischen 0,32 und 1,12 µg Ceroxid/g Boden zu erwarten sind. Modellierungsergebnisse für eine Entfernung von 96 m ergaben Werte von 0,28 und 0,98 µg Ceroxid/g Boden. Die Autoren schlussfolgerten: Diese Konzentrationserhöhung ist nicht signifikant für die Umwelt, da sie im Bereich typischer Stadtbodenkonzentrationen liegen (HEI 2001, aus Park et al. 2008).

Die Studie von Jung et al. (2005) hat in Abgasemissionen von Dieselmotoren bei der Zugabe von Ceroxid eine Reduktion des Akkumulationsmodus bei

gleichzeitiger Erhöhung der Anzahlgrößenverteilung zum Nukleationsmode gemessen. Die Messungen zeigten zwei Agglomerattypen. Eines, das hauptsächlich aus Kohlenstoffpartikelagglomeraten und deutlich kleineren Cer-Nanopartikeln bestand, sowie einen zweiten Typ an metallischen Aggregaten, die hauptsächlich aus Cer mit etwas Kohlenstoff bestanden.

Farfaletti et al. (2005) konnten nach der Zugabe von Ceroxid für LKW keine Effekte nachweisen, wohingegen für Kleintransporter eine Reduktion für alle Emissionskomponenten (ausgenommen NO_x) beobachtet werden konnte.

Bei einer unsachgemäßen Handhabung während des Befüllens und Umfüllens nach und während der Produktion und Weiterverarbeitung des Kraftstoffes kann eine Freisetzung über die Kanalisation ins Abwasser erfolgen.

Im Rahmen der Studie von Limbach et al. (2008) wurde das Verhalten von nanoskaligen Ceroxid-Partikeln in einer Modellkläranlage (OECD 303A) untersucht. Mittels Zentrifugation wurde zwischen agglomerierten und größeren Ceroxid-Partikeln und nanoskaligen Partikeln unterschieden. Am Ende des Experimentes wurde der Anteil des Ceroxids, welcher im Klärschlamm verbleibt, bestimmt um die Massenbilanz zu schließen.

Die Autoren wiesen die stabilisierende Wirkung des Abwassers auf die nanoskaligen Partikel nach, so dass im Abfluss der Kläranlage 2-5 ppm von 100 ppm Ceroxid-Partikeln nachgewiesen werden konnten, die kleiner waren als 200 nm.

3.4.6 Qualität der Literatur

Die Studie von Park et al. 2008 liefert erste Hinweise zu einer vermehrten Emission von nanoskaligem Ceroxid durch Additive in Kraftstoffen, die durch weitere Studien ergänzt und durch Modellexperimente verifiziert werden sollte. Die im Rahmen dieser Studie erhobenen Ceroxid-Daten beziehen sich auf den

Gesamtanteil der auf PM10 Filter abgelagert wurde. Eine Bestimmung der Partikelgröße des Ceroxids, welches dem Kraftstoff zugesetzt wurde, erfolgt vor Zugabe zum Kraftstoff. Nach der Verbrennung im Motor erfolgte keine Bestimmung der Partikelgröße des emittierten Ceroxids, so dass nicht geklärt ist, ob es sich bei dem emittierten Ceroxid um nanoskalige Partikel handelt. Neben den Ergebnissen der Feldstudie schlussfolgerten die Autoren auf Basis der Ergebnisse der Modellierungen, dass für Stadtböden mit keiner erhöhte Exposition zu rechnen ist. Allerdings wurden andere Quellen, die nanoskaliges Ceroxid in Böden eintragen könnten (wie Klärschlämme), nicht beachtet. Die toxikologischen *in vitro*-Methoden, das Testmaterial, die Bezugsquellen der Zelllinien und die Testdurchführung ebenso wie die Dispersion der Partikel im Medium wurden ausführlich beschrieben.

In der Studie von Jung et al. (2005) wurde die Bezugsquelle des Additivs benannt sowie der Hinweis gegeben, dass es sich um nanoskaliges Ceroxid handelt, wobei kein Größenbereich angegeben wurde, so dass nicht geklärt ist, ob es sich wirklich um nanoskalige Partikel handelt, die dem Kraftstoff zugesetzt wurden.

In der Studie von Farfaletti et al. (2005) erfolgte die Zugabe von Ceroxid zum Kraftstoff, ohne dass vorab die Größe des Ceroxids bestimmt wurde. Ebenso wenig wurde das Größenspektrum der Emissionen betrachtet, so dass nicht geklärt werden kann, ob es sich bei dem zugesetzten oder emittierten Ceroxid um nanoskaliges Ceroxid handelt.

Im Rahmen der Studie von Limbach et al. (2008) wurde das Verhalten von nanoskaligen Ceroxid-Partikeln in einer Modellkläranlage (nach OECD Richtlinie 303A) untersucht. Im Rahmen der Studie erfolgte eine ausführliche Charakterisierung der Primärpartikel, der Dispergierung und Dispersionsstabilität. Des Weiteren erfolgte nach dem Durchfluss der Kläranlage eine Trennung der kleineren von den größeren Partikeln mittels Zentrifugation, was eine grobe Größeneinteilung zuließ.

Tabelle 7: Tabellarische Darstellung der Qualität der Literatur zur Emission und dem Verhalten von nanoskaligem Ceroxid aus
Produkten während des Lebenszyklus

	Primärpartikelgröße	Partikelanzahlgrößen-verteilung	Partikelmorphologie / Kristallphase und Kristallinität (REM/TEM-Aufnahmen)	Aggregation / Agglomeration	chemische Zusammensetzung	Spezifische Oberfläche	Zeta Potential	Oberflächenladung / Oberflächenverunreinigung	Oberflächenreinheit / Oberflächenverunreinigung	Stabilität von Suspensionen	Persistenz - Löslichkeit / Dispergierbarkeit	pH-Wert	BET-Oberfläche	Masse	Versuchsaufbau	Versuchsdurchführung	Bezugsquelle der Materialien	Dispergierung	Analytik	Bemerkungen
Literatur																				
Park et al. 2008	+	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	+	Filter Messungen (PM10) und Modellierung
Jung et al. 2005	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	o	-	+	-	+	-	+	
Farfaletti et al. 2005	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	o	+	+	-	-	-	+	
Limbach et al. 2008	+	+	+	+	+	-	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	20-50nm große Ceroxid Partikel; Modellkläranlage nach OECD Guideline 303A; ICP-OES

+ Informationen vorhanden

- Informationen fehlen

o Informationen für die Fragestellung nicht relevant bzw. Erhebung für die Fragestellung nicht sinnvoll

3.4.7 Fazit

Zur Freisetzung von nanoskaligem Ceroxid während der Produktion liegen den Autoren keine Informationen vor. Freisetzungen bei Einsatz von nanoskaligem Ceroxid in Beschichtungen als UV- und IR-Filter in die wässrige Phase sind zu erwarten. Beim Gebrauch als Schleifmittel kann dieses je nach Schutzmaßnahmen sowohl in die Luft als auch ins wässrige Medium freigesetzt werden. Bei der Verwendung von nanoskaligem Ceroxid als Additiv in Treibstoffen ist eine Freisetzung über den Luftpfad, oder durch Verschütten von Kraftstoff in den Wasser- oder Bodenpfad möglich. Die Freisetzung in die Atmosphäre wurde durch verschiedene Studien bei der Verwendung als Additiv im Treibstoff nachgewiesen (Park et al. 2008, Jung et al. 2005, Farfaletti et al. 2005).

Die Studie von Park et al. (2008) konnte bei einer Zugabe von 5000 $\mu\text{g/L}$ Ceroxid zu Dieseldieselkraftstoffen straßennah eine Reduktion der Feinstaubmasse von 8 % aufzeigen. Andere Abgasbestandteile wie NO, NO₂, CO oder CO₂ zeigten keinen Effekt, ebenso wenig wie das ROS Bildungspotential. Eine Zugabe von nanoskaligem Ceroxid zu Dieseldieselkraftstoffen führt also zu keiner Erhöhung von Dieselemissionen, sondern kann zu einer geringen Reduktion des Feinstaubanteils führen. Daher ist in den kommenden Jahren mit einem vermehrten Einsatz als Additiv für Kraftstoffe zu rechnen.

Die Studie von Limbach et al. (2008), die sich mit der Rückhaltung und Entfernung von oxidierten Nanopartikeln (unter anderem Ceroxid) aus Modell-Kläranlagen beschäftigt, zeigte, dass nicht 100 % des eingesetzten nanoskaligen Ceroxides von der Kläranlage zurückgehalten werden. Ein kleiner Anteil, 2-5 ppm von ursprünglich 100 ppm, kann durch die Kläranlage in Oberflächengewässer gelangen, wobei eine stabilisierende Wirkung auf die Ceroxid-Nanopartikel durch Begleitstoffe im Abwasser detektiert wurde. Domingos et al. (2008) kamen zu ähnlichen Ergebnissen und wiesen nach, dass sich Huminsäuren stabilisierend auf Suspensionen von nanoskaligen Partikeln auswirken können.

Wenn der Klärschlamm auf Böden aufgetragen wird, können beim Abbau des Klärschlammes (je nach Art und Anteil des organischen Kohlenstoffs des Klärschlammes) Ceroxid-Partikel freigesetzt werden und in den Boden gelangen, ob es sich dann dabei um nanoskalige Partikel, Agglomerate oder um eingebundene Ceroxid-Partikel handelt muss allerdings noch durch weitere Studien geklärt werden.

In den nächsten Jahren ist für den Menschen demnach hauptsächlich eine Exposition über den inhalatorischen Pfad zu erwarten (Ausnahme der Einsatz im medizinischen Bereich). Nach den Ergebnissen des Nanoderm-Abschlussberichtes ist über die gesunde Haut mit keiner Aufnahme zu rechnen.

Der HEI-Bericht (aus Park et al. 2008) bezeichnet aufgrund der bisherigen Wissensbasis das Risiko, welches von Ceroxid (als Additiv im Dieselmotorkraftstoff) ausgeht, als gering und wenig bedenklich. Park et al. (2008) kommen aufgrund von *in vitro*-Toxizitätsstudien zu dem Schluss, dass es sehr unwahrscheinlich ist, dass eine Exposition gegenüber nanoskaligem Ceroxid (bei den zu erwartenden Umweltkonzentrationen dieser Substanz) zu toxikologischen Effekten führen wird. Die Ergebnisse der NanoCare-Studie zeigten hingegen, dass einige Varianten des Ceroxids entzündliche Effekte hervorrufen können. Aufgrund der konträren Ergebnisse der *in vitro*- und Ökotoxizitätsstudien kann zum jetzigen Zeitpunkt keine allgemeine Aussage zum Risiko von nanoskaligen Ceroxid-Partikeln getroffen werden.

Es kann davon ausgegangen werden, dass Tiere ebenfalls vornehmlich über den inhalatorischen Pfad nanoskaligem Ceroxid ausgesetzt sind. Ob die dermale und orale Aufnahme bei Tieren eine bedeutendere Rolle einnimmt, muss noch geklärt werden.

Aufgrund der geringen Datenbasis bedarf es weiterer Forschung, um fundierte Aussagen zur Exposition und eine umfassende Aussage zum Risikopotential von nanoskaligem Ceroxid gegenüber Mensch und Umwelt treffen zu können.

3.5 (Öko)toxizitäts Studien

Die vorliegende Studie zeigt, dass für den Bereich: Freisetzung und Verteilung/Mobilität von Nanoobjekten und Nanomaterialien, nur wenige Informationen vorliegen. Viele Arbeiten, die sich mit dem Verhalten und den Effekten von Nanoobjekten befassen, liegen für den (öko)toxikologischen Bereich vor. Die meisten ökotoxikologischen Studien befassen sich mit den Effekten von Nanoobjekten im Wasser, wobei vornehmlich Krebstiere (Crustacea), wie *Daphnia magna*, exponiert wurden. Für terrestrischen Organismen liegen hingegen weniger Studien und Informationen vor (Baun et al. 2008).

Boxall et al. (2007) haben in ihrer Studie vorhandene Ökotoxizitäts-Daten von Nanoobjekten tabellarisch zusammengetragen (Tabelle 8). Die Autoren schlussfolgerten aus den verfügbaren Daten, dass ökotoxikologische Effekte von Nanoobjekten nachgewiesen werden konnten. Wobei die PEC Werte (zum Beispiel für Silber im ng/l Bereich oder für TiO₂ im geringen µg/l Bereich) geringer sind als die erwarteten PNEC Werte, so dass zum jetzigen Stand der Entwicklung aufgrund der zu erwartenden Konzentrationen in der Umwelt allerdings von keinem erheblichen Risiko für die Umwelt oder den Menschen ausgegangen werden muss. Wobei wenig quantitative Studien zur Exposition von Nanomaterialien vorliegen. Der Effekt, dass in der Umwelt eine Vielzahl der Nanopartikel agglomerieren und ein Großteil der (öko)toxikologischen Studien unter idealisierten Bedingungen mit „freien“ Nanopartikeln durchgeführt wurden, hat zur Folge, dass die ermittelten PNEC Werte wohlmöglich nicht direkt auf reale Bedingungen übertragen werden können.

Studien über Langzeiteffekte und Bioakkumulationen von Nanopartikeln liegen kaum vor, so dass noch nicht abschließend beantwortet werden kann, ob bei Nanopartikeln ohne akute toxische Effekte auch keine Langzeiteffekte auftreten können.

Zu diesem Themenfeld sind daher weitere Untersuchungen notwendig.

Tabelle 8: Zur Verfügung stehende ökotoxikologische Daten für eine Reihe von technisch
hergestellten Nanoobjekten (Boxall et al. 2007)

ENP	Test species	End point	Result (mg/l)
Fullerene C₆₀	<i>Daphnia magna</i>	48 h LC ₅₀ (mortality)	>35 for water-stirred C ₆₀ 0.8 for THF-applied C ₆₀
	<i>Daphnia magna</i>	Hopping, heart rate appendage movement	Effects observed at 0.26 mg/l
	<i>Daphnia magna</i>	21 day mortality, reproduction and molting	40% mortality observed at 35 mg/l; effects on molting and reproduction observed at 2.5 mg/l
	<i>Hyalella azteca</i>	96 h mortality	No effect at 7 mg/l
	Copepods	96 h mortality	No effect at 22.5 mg/l
	<i>Pimephales promelas</i>	96 h mortality and sublethal effects	No mortality at 0.5 mg/l; PMP70 protein expression suppressed at 0.5 mg/l but no effect on CYP1A, 2M1 and 2K1 levels
	<i>Oryzias latipes</i>	96 h mortality and sublethal effects	No mortality at 0.5 mg/l; no effect on CYP1A, 2M1 and 2K1 PMP70 protein levels at 0.5 mg/l
	<i>Escherichia coli</i>	Growth	No growth at 0.4 mg/l; growth at 0.04 mg/l
	<i>Escherichia coli</i>	Respiration	Inhibition at 4 mg/l; no inhibition at 0.4 mg/l
	<i>Bacillus subtilis</i>	Growth	No growth at 0.4 mg/l; growth at 0.04 mg/l
	<i>Bacillus subtilis</i>	Respiration	Inhibition at 4 mg/l; no inhibition at 0.4 mg/l
	<i>Bacillus subtilis</i>	Phospholipids and membrane-phase behavior	Effects observed at 0.01 mg/l
	<i>Bacillus subtilis</i>	Minimal inhibitory concentration	nC ₆₀ = 0.4–0.6 mg/l; 'small' nC ₆₀ particles = 0.1–0.23; 'large' nC ₆₀ particles = 0.75–1.5
	<i>Pseudomonas putida</i>	Phospholipids and membrane-phase behavior	Effects observed at 0.01 mg/l
	Soil microbes	Community structure and function	Little effect at 1 mg/kg (nC ₆₀) and 1000 mg/kg (C ₆₀)
TiO₂	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	96 h LC ₅₀ (mortality)	>100
	<i>Daphnia magna</i>	48 h EC ₅₀ (immobilisation)	>100
	<i>Pseudokirchneriella subsapitata</i>	72 h EC ₅₀ (growth)	16
	<i>Daphnia magna</i>	Hopping, heart-rate appendage movement	No effects observed at 2.0 mg/l
	<i>Bacillus subtilis</i>	Growth inhibition	No inhibition at 500 mg/l; 75% inhibition at 1000 mg/l
	<i>Escherichia coli</i>	Growth inhibition	No inhibition at 100 mg/l; 15% inhibition at 500 mg/l
SWNTs	<i>Amphiascus tenuiremia</i>	28–35 day EC ₅₀ (mortality, development, reproduction)	>10 (effects on mortality, fertilization and molting rates observed at 10 mg/l)
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	10 day sublethal effects	Effect on respiration at 0.1 mg/l; no major disturbance to hematology; changes in brain and gill Zn and Cu; increase in Na ⁺ K ⁺ -ATPase

ENP: Engineered nanoparticle; LPC-SWNT: Lipid-coated-single-walled nanotube; SWNT: Single-walled nanotube.

Tabelle 8: Zur Verfügung stehende ökotoxikologische Daten für eine Reihe von technisch hergestellten Nanoobjekten (Fortsetzung Boxall et al. 2007)

ENP	Test species	End point	Result (mg/l)
LPC-SWNTs	<i>Daphnia magna</i>	96 h mortality	100% mortality at 20 mg/l; 20% at 10 mg/l; no mortality at 5 mg/l
C₆₀HxC₇₀Hx	<i>Daphnia magna</i>	Hopping, heart-rate appendage movement	Effects observed at 0.26 mg/l
SiO₂	<i>Bacillus subtilis</i>	Growth inhibition	No inhibition at 500 mg/l; 7% inhibition at 1000 mg/l
	<i>Escherichia coli</i>	Growth inhibition	No inhibition at 100 mg/l; 15% inhibition at 500 mg/l
ZnO	<i>Bacillus subtilis</i>	Growth inhibition	90% inhibition at 10 mg/l
	<i>Escherichia coli</i>	Growth inhibition	14% inhibition at 10 mg/l

ENP: Engineered nanoparticle; LPC-SWNT: Lipid-coated single-walled nanotube; SWNT: Single-walled nanotube.

Eine nähere Betrachtung zu den Informationen der Arbeiten zum Beispiel Hinsichtlich der Qualität der Literatur kann im Rahmen dieser Studie – die sich mit der Freisetzung von Nanopartikeln aus Produkten befasst – allerdings nicht erfolgen. Weiterführende Informationen finden sich zum Beispiel in:

- Moore 2006: Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of the aquatic environment? Environmental international, 32, 967-976.
- Boxall, A.B.A., Tiede, K., Chaudhry Q. (2007): Engineered nanomaterials in soils and water: how do they behave and could they pose a risk to human health?. Nanomedicine 2 (6), 919-927.
- Baun, A, Hartmann, N.B., Grieger, K., Kusk, K.O. (2008): Ecotoxicity of engineered nanoparticles to aquatic invertebrates: a brief review and recommendations for future toxicity testing. Ecotoxicology 14, 387-395.
- Klaine, S.J., Alvarez, P.J.J., Batley, G.E., Fernandes, T.F., Handy, R.D., Lyon, D.Y., Mahendra, S., McLaughlin, M.J., Lead, J.R. (2008): Nanomaterials in the environment: Behaviour, fate, bioavailability, and effects. Environmental Toxicology and Chemistry 27(9), 1825-1851.

4. Gesamt-Fazit

Allgemein

Eine Emission von Nanoobjekten oder nanostrukturierten Materialien aus Produkten ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Die Art und Form der Partikel oder Materialien, die Funktionsweise und Anwendung der Produkte und die Art der Entsorgung können erheblichen Einfluss auf die Emission aus Produkten während des Lebenszyklus nehmen. So ist zum Beispiel eher mit einer Emission von Nanoobjekten zu rechnen, welche nicht fest in einer Matrix eingebunden sind, sondern auf Oberflächen aufgetragen werden um ihre Wirkung entfalten zu können (z. B. nanoskalige Titandioxid-Partikel auf Oberflächen), im Gegensatz zu fest in einer Matrix eingebundenen Nanoobjekten (wie zum Beispiel nanoskaliges Carbon Black in Laptop-Gehäusen oder Reifen). Bei letzteren Produkten scheint bei der Anwendung keine Freisetzung der technisch hergestellten nanoskaligen Partikel stattzufinden.

Wenn Nanoobjekte aus Produkten freigesetzt werden, liegen diese zumeist nicht als „Freie“ Nanoobjekte vor, sondern sie können in einer Matrix eingebettet, funktionalisiert oder beschichtet sein, was wiederum deren weiteres Verhalten (zum Beispiel Agglomeration/Deagglomeration) beeinflusst.

Zum jetzigen Zeitpunkt liegen den Autoren dieser Studie hauptsächlich Informationen zu Freisetzungen (Luft/Wasser) in der Produktion oder Weiterverarbeitung vor. Messmethoden, vergleichende Studien und Quantifizierungen von Freisetzungsszenarien aus Produkten bei der Anwendung und bei der Entsorgung sind bisher nur vereinzelt veröffentlicht worden.

Gelangen die Nanoobjekte oder nanostrukturierten Materialien aus der Produktion, der Verarbeitung oder bei der Entsorgung (z.B. recyceln, deponieren, verbrennen) über verschiedene Ausbreitungspfade in die Umwelt, sind sie ebenfalls verschiedensten Faktoren ausgesetzt, die das weitere Verhalten beeinflussen

können. Die Effekte dieser Faktoren (zum Beispiel pH-Wert) auf verschiedene Substanzen sind teilweise exemplarisch untersucht.

Für den Wasserpfad und den Bodenzugang liegen Studien vor, die erste Hinweise auf die Prozesse, zum Verhalten und Verbleib von Nanoobjekten erlauben. Wobei diese zurzeit mit den jetzigen Messtechniken schwer quantifizierbar darzustellen sind.

Für den Luftzugang liegen aus dem Bereich der Feinststaubbeforschung verschiedene Studien vor, die einen Hinweis zu den Prozessen, zum Transport und Verhalten sowie dem Verbleib auch von Nanoobjekten liefern können.

Bei der Betrachtung der Ausbreitung von nanoskaligen Partikeln in den Umweltkompartimenten kann daher eine allgemeine Reihenfolge des Standes des Wissens erstellt werden: Die meisten Kenntnisse über Transport und Exposition liegen zurzeit für den luftgetragenen Pfad vor. Über den Transport sowie physikalische und chemische Prozesse in Gewässern, Böden und Sedimenten ist in dieser Reihenfolge ein deutlich geringerer Wissensstand vorhanden.

Bei der Verwendung von Produkten, die Nanoobjekte beinhalten, kann eine direkte Exposition von Menschen oder Tieren durch eine dermale, orale oder inhalative Aufnahme erfolgen, wobei die dermale Aufnahme zumindest über die gesunde Haut eines Menschen eine untergeordnete Bedeutung einnimmt. Welche Bedeutung dieser Aufnahmepfad für andere Organismen einnimmt, ist noch nicht geklärt. Eine direkte orale Aufnahme scheint für erwachsene Menschen ebenfalls eine untergeordnete Bedeutung einzunehmen. Welche Rolle eine indirekte Aufnahme über Nahrungsmittel spielt oder inwieweit eine direkte Aufnahme für Kinder aus dem Boden von Bedeutung ist, ist unbekannt. Für andere Organismen scheint die direkte orale Aufnahme eher von Bedeutung zu sein, indem Partikel direkt aus dem Medium aufgenommen werden (zum Beispiel aus dem Wasser durch Filtrierer wie *Daphnia magna*) oder wenn im Fell oder auf der Haut abgelagerte Partikel durch Putzen oral aufgenommen werden.

Die inhalative Aufnahme ist von verschiedenen Wissenschaftlern als der wichtigste Aufnahmepfad für den Menschen identifiziert worden, da es hierbei direkt zu einer inneren Exposition kommt.

Spezifisch zu den betrachteten Substanzen

Für die hier betrachteten Substanzen und Produkte sind vorrangig Freisetzungen im Verlauf des Lebenszyklus in die Luft und Wasser zu erwarten. Die in den vorliegenden Studien betrachteten Prozesse der Ausbreitung sind fast ausschließlich auf diese Kompartimente beschränkt und werden in den einzelnen Studien zumeist nicht alle simultan betrachtet.

In den aquatischen Ausbreitungspfad gelangen die Substanzen zumeist über Regenwasser oder über industrielle Abwässer und Kläranlagen. In den Gewässern kann es dann zu einer Exposition der Lebewesen oder der Deposition in Sedimenten kommen. Erste quantitative Betrachtungen dieser Transportprozesse von Müller & Nowak (2008) zeigten, dass zumeist mit keinen kritischen Konzentrationen in Gewässern zu rechnen ist, Ausnahme evtl. Titandioxid, wenn die Annahmen, die der Modellierung zugrunde lagen, zutreffen.

In den luftgetragenen Zustand gelangen die hier untersuchten Substanzen zumeist bei der Herstellung bzw. Weiterverarbeitung, wenn mit Pulvern gearbeitet wird. Für nanoskalige Partikel, die in Beschichtungen verwendet werden können (hier TiO_2 , Ag, CeO_2), kann es auch durch mechanischen Abrieb bzw. bei Bearbeitung der Oberflächen zu Freisetzungen von Nanomaterialien kommen.

Die höchste Wahrscheinlichkeit einer Freisetzung in den luftgetragenen Zustand ist bei dem Einsatz von Ceroxid als Katalysator (insbesondere als Kraftstoffbeimengung) zu erwarten. Inwieweit hier aber die Ceroxid-Partikel in ihrer originären nanoskaligen Form oder nach dem Verbrennungsprozesse verändert und in andere Strukturen eingelagert emittiert wird, ist unbekannt.

Um abschließend eine Beurteilung zur Emission von nanoskaligen Partikeln aus den hier betrachteten Produkten treffen zu können und möglichen Konzentrationen

in den Umweltkompartimenten abzuschätzen liegen zurzeit zu wenige quantitative Studien vor, welche eine umfassende Beurteilung zulassen, so dass aufgrund der geringen Datenbasis zurzeit keine verallgemeinernden Aussagen zur Emission und Exposition getroffen werden können und weitere Studien erforderlich sind um die vorhandenen Daten zu verifizieren.

F&E-Bedarf

Basierend auf der hier vorgestellten Literaturstudie und der Diskussionen, die im Rahmen eines Fachgespräches zu dieser Studie geführt wurden, wird folgender Forschungs- und Entwicklungsbedarf gesehen:

- *Methodenentwicklung und Standardisierung der „Freisetzungsmessungen“ mit Untersuchung der Einflussgrößen in Hinblick auf Normen:*

Die Studie zeigte klare Defizite im Verständnis der Freisetzungsprozesse, der Simulation von Freisetzungsszenarien und quantitativen Daten von möglichen Emissionen. Dieses betrifft z. B. Arbeitsmessungen, Freisetzungen aus Nanomaterialien durch Schleifen, Bohren, etc., Freisetzungen bei Verwitterung, Recyceln und Entsorgung.

Nationale und internationale Arbeiten hierzu erfolgen zurzeit nur sehr eingeschränkt und vereinzelt. Im Rahmen der OECD erfolgen erste Ansätze zu Arbeitsplatzmessungen, des Weiteren werden auch erste exemplarische Untersuchungen in Kooperation mit dem Verband der Lackindustrie (VdL) durchgeführt (z. B. Vorbau et al. 2009).

- *Life-Cycle-Betrachtungen der Freisetzung über den ganzen Zyklus:*

A) Quantitative Untersuchungen zu der Freisetzung von Partikeln inklusive der Charakterisierung der Form, in der die Nanoobjekte / Nanomaterialien freigesetzt werden, für unterschiedliche auch nicht standardisierte Bedingungen.

B) Qualitative und Quantitative Untersuchungen zur Interaktion von Wasser & Böden

C) Entwicklung von Tools zur Beurteilung der Relevanz einer/mehrerer möglicher Emissionen für die Umweltkompartimente.

Erste Untersuchungen zu diesem Themengebiet finden im Rahmen des BMBF-Projektes CarboSafe, einzelnen Industrieprojekten, und evtl. EU-Projekte statt; spezifische Aktivitäten im Rahmen von OECD sind nicht bekannt.

- *Wie verhalten sich Nanomaterialien im Wasser / in der wässrigen Phase:*

Das Verhalten wie die Mobilität von Nanoobjekten / Nanomaterialien hängt stark von der Interaktion mit Wasser und dessen weiteren Inhaltsstoffen ab. Wie diese Interaktion stattfindet, wie sie zur Komplexbildung, Agglomeration oder Deagglomeration beiträgt und evtl. auch die Aufnahme beeinflusst, ist bisher nicht untersucht. Forschungsaktivitäten in diesem Bereich sollten zum Verständnis der Prozesse beitragen und Grundlagen für eine Modellierung liefern.

Den Autoren sind keine aktuellen Forschungen auf diesem Gebiet bekannt. Informationen zu den in NanoNature geförderten Projekten werden nach Projektvergabe auf der Internetseite <http://nanopartikel.info> veröffentlicht.

- *Grundcharakterisierung der Materialien im Produkt, in der Matrix und im Medium:*

Systematische Charakterisierungen der Nanoobjekte/Nanomaterialien in den Produkten und in den Medien ist notwendig. Hierzu muss eine Prioritätensetzung der Messparameter (z.B. Morphologie, Reaktivität, etc.) erfolgen und einheitliche Messtechniken und Messmethoden (Protokolle) erstellt werden.

Teilweise erfolgen diese Arbeiten im Rahmen der Aktivitäten der OECD. Eine Festlegung/Empfehlung spezifischer Messparameter und wie diese in den unterschiedlichen Matrizen vergleichbar bestimmt werden sollen, - ist bisher nicht

vorgesehen (z. B. Anzahl- oder Oberflächenkonzentrationen in verschiedenen Matrices / Medien).

- *Messtechnikentwicklungen spezifisch für Nanoobjekte in wässrigen Medien, Sedimenten und Böden:*

Zurzeit gibt es keine/kaum eine Möglichkeit Nanomaterialien in Umweltmedien unter Umweltbedingungen zu bestimmen. Die Bestimmung beinhaltet hierbei die Detektion und Identifikation. Daher werden gerade hierzu innovative Ansätze notwendig. In Erweiterung der ersten Erfassung sollte die Entwicklung auch quantitative Aussagen (z. B. Anzahl pro Volumen gekoppelt mit der Partikelgröße!) erlauben und eine Charakterisierung ermöglichen. Diese Messtechniken sind auch notwendig um Prozesse unter Umweltkonzentrationsbedingungen untersuchen und beschreiben zu können. Es ist hier darauf zu achten, dass immer die „Größe“ als ein Beurteilungsmaß mitbestimmt werden muss.

- *Messtechnik: Weitere Parameter neben der Partikelgröße; Beschreibung in den Medien, Nachweisgrenzen!*

Neben der Partikelgröße und der Konzentration können weitere Eigenschaften der Nanoobjekte und Nanomaterialien die Mobilität und Toxizität beeinflussen. Messtechniken spezifisch für Oberflächenkonzentrationen, Reaktivität, Morphologie etc. können hier eine wichtige Rolle spielen. Der Agglomerationsgrad kann auch die Ergebnisinterpretationen existierender Verfahren beeinflussen. Daher wird eine Notwendigkeit der Entwicklung spezifischer Messtechniken, Nachweismethoden für Nanoobjekte und Nanomaterialien in Wasser und Böden als notwendig erachtet. Es ist auch notwendig die existierenden Verfahren in Hinblick auf Querempfindlichkeiten gegenüber Struktureigenschaften zu beurteilen (z. B. Fasern in mit DLS-Technik)

- *Kopplung von experimentellen Untersuchungen mit der Modellierung der Freisetzung, Ausbreitung/Mobilität und erwarteten Umweltkonzentrationen*

Neben experimentellen Untersuchungen ist es auch wichtig weitere Aussagen über einzelne Messergebnisse hinaus machen zu können. Hierzu ist es notwendig die erhaltenen Ergebnisse in Modelle zu überführen. Die Anwendung von Modellansätzen im Rahmen der möglichen Exposition von Schutzgütern und Menschen werden vorrangig für die Ausbreitung und die Abschätzung von zu erwartenden Umweltkonzentrationen gesehen. Für einzelne Fälle kann es sinnvoll sein auch die Freisetzungsszenarien modelltechnisch zu beschreiben (evtl. Kläranlagen) wenn genügend Grundlageninformationen vorhanden sind.

5. Zusammenfassung

Im Rahmen des UFOPLAN 2008 wurde eine Literaturstudie vom Umweltbundesamt - FKZ 3708 61 300 - in Auftrag gegeben, die den jetzigen Stand des Wissens und den Forschungsbedarf im Bereich der Emission von nanoskaligen Partikeln aus Produkten im Verlauf ihres Lebenszyklus und ihre mögliche ökologische Relevanz zusammenfassen soll. Hierfür wurden Informationen zu nanoskaligem Silber, nanoskaligem Titandioxid, nanoskaligem Carbon Black, nanoskaligem Ceroxid - speziell für Wischtücher, Außenwandfarben, Füllstoff in Reifen und Additive im Kraftstoff - zusammengetragen und bewertet.

Mögliche Messtechniken und Messmethoden für unterschiedliche Messgrößen und Matrizes zur Untersuchung der Freisetzung und Charakterisierung von Nanostrukturen und deren Verhalten in der Umwelt wurden in einem Abschnitt gesondert zusammengefasst. Im Verlauf des Lebenszyklus kann eine Freisetzung von nanoskaligen Materialien aus Produkten in die Umwelt an unterschiedlichen Abschnitten erfolgen. Während der Produktion, Weiterverarbeitung, Transport, beim Gebrauch oder bei der Entsorgung von Materialien und Produkten. Die Freisetzung kann dabei generell in die Umweltmedien Luft, Wasser oder Boden/Sedimente stattfinden.

Für die Freisetzung von nanoskaligen Silber und Titandioxid aus den hier betrachteten Produkten scheint zurzeit die aquatische Phase der Hauptexpositionsweg zu sein, da hier auch die Freisetzung am wahrscheinlichsten erfolgt. Insbesondere beim Waschen von Tüchern und Textilien, die mit nanoskaligem Silber beaufschlagt waren, konnte die Freisetzung von Silber nachgewiesen werden. Die Freisetzung von TiO_2 aus Wandfarben konnte nach Regenereignissen im Regenwasser und naheliegenden Oberflächengewässern bei Feldmessungen nachgewiesen werden. Laborstudien zeigten zudem, dass TiO_2 -Partikel über mechanische Prozesse freigesetzt werden können.

Die Emission von nanoskaligem Carbon Black oder nanoskaligem Ceroxid scheint hingegen aus den Produkten vornehmlich über den Luftpfad zu erfolgen.

Carbon Black kann dabei aus Druckerschwärze, Laserdruckern oder auch aus Reifen stammen. Studien haben eine Freisetzung von nanoskaligem Partikeln aus Reifen beim Gebrauch nachgewiesen. Es konnte aber nicht bestimmt werden, ob dabei die originären Produktpartikel freigesetzt wurden oder aus sekundären Prozessen gebildete Partikel.

Der vorrangige Einsatz von nanoskaligem Ceroxid ist in Poliermitteln, Beschichtungen und als Katalysator in z. B. Dieseldieselkraftstoffen. Des Weiteren wird seit neuerem der Einsatz von Ceroxiden zu medizinischen Zwecken z. B. als Antioxidant erprobt oder vermarktet. Für alle aufgeführten Anwendungen ist eine Emission von Ceroxiden wahrscheinlich. Dieses konnte insbesondere für den Einsatz in Kraftstoffen in Feldversuchen nachgewiesen werden. Ob die mit den Dieselaabgasen emittierten Ceroxide den Eingesetzten entsprechen, ist nicht untersucht worden.

Insgesamt liegen dieser Studie nur wenige Veröffentlichungen vor, die sich explizit mit der Freisetzung aus den zu untersuchenden Materialien und Produkten befassen haben. Die aus diesen Studien gewonnenen Daten geben erste Hinweise zur Emission von nanoskaligen Partikeln aus Produkten, die je nach Produkt und Umwelteinflüssen unterschiedlich sein können, was durch weitere Studien verifiziert werden muß. Eine abschließende Beurteilung zur Emission von nanoskaligen Partikeln aus Produkten und eine Einschätzung zu möglichen Konzentrationen in den Umweltkompartimenten sind aufgrund der geringen Datenbasis an quantitativen Studien zurzeit nicht möglich.

Neben der Einschätzung zur Exposition wurden vorhandene Messstandards und Methoden ausgewertet und auf ihre Eignung für die Beurteilung von Nanomaterialien bzw. Nanopartikeln überprüft. Eine besondere Schwierigkeit, mit der sich Messtechniken zur Erfassung von Nanomaterialien auseinandersetzen müssen, sind die geringe Größe der Objekte, ihre unterschiedlichsten

Eigenschaften und die Schwierigkeit, geringste Konzentrationen in Kompartimenten zu messen, in denen eine hohe Konzentration an natürlichen nanoskaligen Partikeln / Kolloiden vorliegt.

Aus den Ergebnissen der Studie wurden folgende Forschungs- und Entwicklungsschwerpunkte für die nähere Zukunft abgeleitet:

- *Methodenentwicklung und Standardisierung der „Freisetzungsmessungen“ mit Untersuchung der Einflussgrößen in Hinblick auf Normen*
- *Life-Cycle-Betrachtungen der Freisetzung über den ganzen Zyklus*
- *Wie verhalten sich Nanomaterialien im Wasser / wässrigen Medien*
- *Grundcharakterisierung der Materialien im Produkt, in der Matrix und in einem Medium*
- *Messtechnikentwicklungen spezifisch für Nanoobjekte in wässrigen Medien, Sedimenten und Böden*
- *Messtechnik: Weitere Parameter neben der Partikelgröße; Beschreibung in den Medien, Nachweisgrenzen!*
- *Kopplung von experimentellen Untersuchungen mit der Modellierung der Freisetzung, Ausbreitung/Mobilität und erwarteten Umweltkonzentrationen.*

5. Summary

A reference study was commissioned by the Federal Environmental Agency - FKZ 3708 61 300 – in the scope of the UFOPLAN 2008, to summarise the current knowledge and research needs in the area of emission of nanoscale particles from products in the course of their life cycle as well as their possible environmental effects (relevance). For this purpose, information about nanoscale silver, titanium dioxide, carbon black, cerium oxide used in wipes, wall paint, in tires and additives in fuel, were compiled and evaluated.

Possible measurement techniques and methods, for different measurement parameters and matrices, for examining the emission and characterizing nanostructures and their behaviour in the environment were summarized in a separate section. Emission of nanoscale material from products can take place at different stages in the course of its life cycle; during production, processing, transportation, when in use or during disposal of materials and products. Release generally takes place in environmental media such as air, water or soil/sediments. Nanoscale silver and titanium dioxide is mainly released into the aquatic medium. The release of silver particles has been shown when washing tissues and textiles in particular which have been impinged with nanoscale silver. It is not clear if the particles are release in the form of ions or nanoparticles. The release of TiO_2 from wall paint after rain events was seen in rain water and in near by surface waters during field measurements. Laboratory studies have shown that TiO_2 particles can be released through mechanical stress.

It seems on the other hand that the emission of carbon black and cerium oxide mainly takes place in air.

Carbon black can stem from ink, laser printers or tires. Studies have established the release of nanoscale soot particles form tires. It could not be determined if the released particles were the original particles or particles formed from secondary processes.

The primary application for nanoscale cerium oxide is in polishing agents, coating products and as catalysts in e.g. diesel fuels. Cerium oxides have also been used recently for medical purposes, e.g. tested and marketed as antioxidants. Cerium oxide emission is likely for all the listed applications. This could be proven by field measurements particularly when used in fuels. It was not examined whether the released cerium oxide from diesel fumes correspond to that which was applied.

There are generally very few publications for this study that deal explicitly with the emission from the materials and products which are to be examined.

The results from the studies provide first indications on the emission of nanoscale particles from products, which can differ between products and be influenced by environmental conditions. Still these results have to be backed up by further studies. A generalization of the results on the emission of nanoscale particles from products and estimates of environmental concentrations in different compartments is currently not possible since this could only be based on very few studies.

Besides the assessment of the exposure, existing measurement standards and methods were evaluated and their suitability for determining nanostructures was verified. There are several difficulties when dealing with measurement techniques in assessing nanostructures due to their small size, their different properties as well as the difficulty in measuring small concentrations in compartments where there is a high concentration of natural nanoscale particles/colloids.

The following research and development themes for the near future were derived from the results of this study:

- *Development of methods and standardization of „emission measurements“ with examination of the relevant parameters with respect to norms.*
- *Life-Cycle Assessments.*
- *How nano-materials behave in water/aquatic media.*
- *Basic characterisation of the materials in products, in the matrix and in a medium.*
- *Development of measurement techniques specifically for nano-objects in aquatic media, sediments and soils.*
- *Measurement techniques: additional parameters besides particle size, description in the media, detection limit!*
- *Linking of experimental studies with the modeling of the emission, proliferation/mobility and unexpected environmental concentrations.*

6. Literaturverzeichnis

- Adams, L.K., Lyon, D.Y., Alvarez, P.J.J., (2006): Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions. *Water Research* 40, 3527-3532.
- Asati, A., Santra, S., Kaittanis, C., Nath, S., Perez, J.M., (2009): Oxidase-like activity of polymer-coated cerium oxide nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 2308-2312.
- Asharani, P.V., Wu, W.L., Gong, Z., Valiyaveetil, S. (2008): Toxicity of silver nanoparticles in zebrafish models. *Nanotechnology* 19, 255102 (8p).
- Bake, D. & Moriske, H.-J. (2006): Untersuchungen zur Freisetzung feiner und ultrafeiner Partikel bei Betrieb von Laserdruck-Geräten. Publikationen Umweltbundesamt - Bereich Luft und Luftreinhaltung, Gesundheit und Umwelthygiene.
- Baun, A, Hartmann, N.B., Grieger, K., Kusk, K.O. (2008): Ecotoxicity of engineered nanoparticles to aquatic invertebrates: a brief review and recommendations for future toxicity testing. *Ecotoxicology* 14, 387-395.
- Benn, T.M., Westerhoff, P. (2008): Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics. *Environmental Science and Technology* 42, 4133-4139.
- Bio alternatives: <http://bio-alternatives.net/buysilver.htm?gclid=CJC02Jn8u48CFQVrgwod2AxeA>, März 2009.
- Bioni CS GmbH (2006): Nano-Silber-Partikel in Bioni-Beschichtungen, <http://www.bioni.de> Juli 2006.
- Blackford, D. B. and G. R. Simons (1987): Particle-size analysis of carbon-black. *Particle Characterisation* 4(1-4), 112-117.
- Blaser, S.A., Scheringer, M., Mcleod, M, Hungerbuhler, K. (2008): Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: contribution of nano-functionalized plastics and textiles. *Science of the total Environment* 390 (2-3), 396-409.
- Borm, P.J.A., Robbins, D., Haubold, S., Kuhlbusch T.A.J., Fissan, H., Donaldson, K., Schins, R., Stone, V., Kreyling, W., Lademann, J., Krutmann, J., Warheit, D., Oberdörster, E. (2006): The potential risk of nanomaterials: a review carried out for ECETOC, *Particle and Fibre Toxicology* 3, 11.
- Boxall, A.B.A., Tiede, K., Chaudhry Q. (2007): Engineered nanomaterials in soils and water: how do they behave and could they pose a risk to human health?. *Nanomedicine* 2 (6), 919-927.
- Brown, D.M., Wilson, M.R., MacNee, W., Stone, V., Donaldson, K. (2001): Size-dependent proinflammatory effects of ultrafine polystyrene particles: a role for surface area and oxidative stress in the enhanced activity of ultrafines. *Toxicology Applied Pharmacology* 175(3), 191-199.
- Brunner, T.J., Wick, P., Manser, P., Spohn, P., Grass, R.N., Limbach, L.K., Bruinink, A., Stark, W. J. (2006): In vitro cytotoxicity of oxide nanoparticles: comparison to asbestos, silica, and the effect of particle solubility. *Environmental Science & Technology* 40(14), 4374-4381.

- Burleson, D.J., Driessen, M.D., Penn, R.L. (2004): On the characterization of environmental nanoparticles. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 39, 2707-2753.
- Butz, T. et al. (2007): Quality of skin as a barrier to ultra-fine particles. http://uni-leipzig.de/%7Enanoderm/Downloads/Nanoderm_Final_Report.pdf, in Nanoderm Final Report to the EU.
- BVT Merkblatt - Best available techniques for the manufacture of large volume inorganic chemicals - solids and others industry (2007) European Commission.
- Casey, P., R. Hagger, et al. (1983): A collaborative study of ink mist in U.K. newspaper press-rooms. *Annals of occupational Hygiene* 27, 127-135.
- Chaudry, Q., Aitken, R., Scotter, R., Blac kburn, J., Ross, B., Boxhall, A., Castle, L, Watkins, R. (2008): Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. *Food Additives and Contaminants* 25(3): 241-258.
- Chen, L., Sabatini, D.A., Kibbey, T.C.G. (2008): Role of the air-water interface in the retention of TiO₂ nanoparticles in porous media during primary drainage. *Environmental Science and Technology*, 42, 1916-1921.
- Cho, M., Chung, H., Choi, W., Yoon, J., (2004): Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection. *Water Resources Research* 38 (4), 1069-1077.
- Christian, P, von der Kammer, F., Baalousha, M., Hofmann, T. (2008): Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media. *Ecotoxicology* 17(5), 326-343.
- Colvin, V.L. (2003): The potential environmental impact of engineered nanomaterials. *Nature Biotechnology* 21, 1166-1170.
- Dahl, A, Gharibib, A., Swietlickib, E., Gudmundssona, A., Bohgarda, M., Ljungmanc, A., Blomqvistd, G. and Gustafssond, M. (2005): Traffic-generated emissions of ultrafine particles from pavement–tire interface. *Atmospheric Environment* 40(7), 1314-1323
- Domingos, R.F., Tufenkji, N., Wilkinson, K.J. (2009): Aggregation of titanium dioxide nanoparticles: role of a fulvic acid. *Environmental Science and Technology*, 43(5), 1282-1286.
- Dubascoux, S., von der Kammer, F., Le Hécho, I., Gautier, M.P., Lespes, G. (2008): Optimisation of asymmetrical flow field flow fractionation for environmental nanoparticles separation. *Journal of Chromatography A*.1206(2), 160-165.
- EnvironmentAgency (1998). Tyres and the environment. London.
- Fang, J., Shan, X., Wen, B., Lin, J., Owens, G. (2009): Stability of titania nanoparticles in soil suspensions and transport in saturated homogeneous soil columns, *Environmental Pollution* 157(4), 1101-1109.
- Farfaletti, A., Astorga, C., Martubu, G., Manfredi, U., Mueller, A., Rey, M., De Santi, G., Krasenbrink, A., Larsen, B.R. (2005): Effect of water/fuel emulsion and a cerium-based combustion improver additive on HD and LD diesel exhaust emissions. *Environmental Science & Technology*, 39(17), 6792-6799.
- Fauser (1999): Particulate air pollution with emphasis on traffic generated aerosols, PhD Thesis, Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark. Risø-R-1053(EN)

- Ferch, H. (1995). Pigmentruße: Die Technologie des Beschichtens. Curt R. Vincentz Verlag, Hannover, ISBN-10: 3878704267.
- Fernandes, T.F., Christofi, N., Stone, V. (2007): The environmental implications of nanomaterials. In Monteiro-Riviere, N., Tran, L., Nanotoxicology: Characterization, Dosing and Health Effects, CRC, Boca Raton, Florida, USA, 405-420.
- Frampton, M.W. et al. (2006): Inhalation of ultrafine particles alters blood leucocyte expression of adhesion molecules in humans. *Environmental Health Perspective* 114(1), 51-58.
- Fryzek, J.-P., Chadda, B., Marano, D., White, K., Schweitzer, S., McLaughlin, J.K., Blot, W.J. (2003): A cohort mortality study among titanium dioxide manufacturing workers in the United States. *Journal of Occupational and Environmental Medicine* 45(4), 400-409.
- Gardiner, K. et al. (2001): Respiratory health effects from exposure to carbon black: results of the phase 2 and 3 cross sectional studies in the european carbon black manufacturing industry. *Journal of Occupational and Environmental Medicine* 58(8), 496-503.
- Gelis, C., Girard, S., Mavon, A., Delverdier, M., Paillous, N., Vicendo, P. (2003): Assessment of the skin photoprotective capacities of an organo-mineral broad-spectrum sunblock on two ex vivo skin models. *Photodermatology Photoimmunology. Photomedicine*. 19 (5), 242-253.
- Guin, D., Manorama, S.V., Latha, J.N.L., Singh, S. (2007): Photoreduction of silver on bare and colloidal TiO₂ nanoparticles/nanotubes: synthesis, characterization, and tested for antibacterial outcome. *Journal of Physical Chemistry C*. 111(36), 13393-13397.
- Guzman, K.A.D., Finnegan, M.P., Banfield, J.F. (2006): Influence of surface potential on aggregation and transport of titania nanoparticles. *Environmental Science and Technology*, 40(24), 7688-7693.
- Handy, R.D., von der Kammer, F., Lead, J.R., Hassellöv, M., Owen, R., Crane, M. (2008): The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles. *Ecotoxicology* 17(4), 287-314.
- Harber, P. et al. (2003): Effect of carbon black exposure on respiratory function and symptoms. *Journal of Occupational and Environmental Medicine* 45(2), 144-155.
- Hardmann, R. (2006): A toxicologic review of quantum dots: toxicity depends on physicochemical and environmental factors. *Environmental Health Perspective* 114(2), 165-172.
- Harrison, R.M., Harrad, S.J., Lead, J.R. (2003): The global disposition of contaminants. In Klaine, S.J., Alvarez, P.J.J., Batley, G.E., Fernandes, T.F., Handy, R.D., Lyon, D.Y., Mahendra, S., McLaughlin, M.J., Lead, J.R. (2008): Nanomaterials in the environment: behaviour, fate, bioavailability, and effects. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27(9), 1825-1851.
- He C., Morawska L., Taplin, L. (2007): Particle emission characteristics of office printers. *Environmental Science and Technology*, 41 (17), pp 6039–6045
- Henig, R.M. (2007): Our silver coated future. *OnEarth* 29 (3), 22-29.
- Hinds, W.C. (1999): *Aerosol Technology*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York., ISBN 978-0-471-19410-1.

- Hofmann, T. and von der Kammer, F. (2009): Nanoparticle facilitated transport of organic contaminants. Goldschmidt Conference, University of Vienna, A543.
- Hofmann, T. and von der Kammer, F. (2009): Estimating the relevance of engineered carbonaceous nanoparticle facilitated transport of hydrophobic organic contaminants in porous media. *Environmental pollution* 157(4), 1117-1126.
- Hsu, L.-J., Chein, H.-M. (2007): Evaluation of nanoparticle emission for TiO₂ nanopowder coating materials. *Journal of Nanoparticle Research* 9(1), 157-163.
- Hund-Rinke, K., Simon, M. (2006): Ecotoxic effect of photocatalytic active nanoparticles (TiO₂) on Algae and Daphnids. *Environmental Science and Pollution Research* 13(4), 225-232.
- Hyung, H., Fortner, J.D., Hughes, J.B., Kim, J.H. (2007): Natural organic matter stabilizes carbon nanotubes in the aqueous phase. *Environmental Science & Technology* 41(1), 179-184.
- International Organisation for Standardisation (ISO) - Richtlinie: Determination of particle size distribution - Differential electrical mobility analysis for aerosol particles – ISO 15900
- Jung, H., Kittelson, D.B., Zachariah, M.R. (2005): The influence of a cerium additive on ultrafine diesel particle emissions and kinetics of oxidation. *Combustion and Flame*, 142(3), 276-288
- Jungblut, A. (2008): Nanotruck: Hightech aus dem Nanokosmos. Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) Referat „Nanomaterialien; Neue Werkstoffe“, www.nanotruck.de
- Kaegi, R., Ulrich, A., Sinnet, B., Vonbank, R., Wichser, A., Zuleeg, S., Simmler, H., Brunner S., Vonmont, H., Burkhardt, M., Boller, M. (2008): Synthetic TiO₂ nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environmental Pollution* 156(2), 233-239.
- Kiser, M.A., Westerhoff, P., Benn, T., Wang, Y., Pérez-Rivera, J., Hristovski, K. (2009): Titanium nanomaterial removal and release from wastewater treatment plants. *Environmental Science and Technology* 43(17), 6757-6763
- Koelmans, A.A., Nowack, B., Wiesner, M.R. (2008). Comparison of manufactured and black carbon nanoparticle concentrations in aquatic sediments. *Environmental Pollution* 157(4), 1110-1116.
- Klaine, S.J., Alvarez, P.J.J., Batley, G.E., Fernandes, T.F., Handy, R.D., Lyon, D.Y., Mahendra, S., McLaughlin, M.J., Lead, J.R. (2008): Nanomaterials in the environment: behaviour, fate, bioavailability, and effects. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27(9), 1825-1851.
- Kreyling, W.G., Semmler, M., Erbe, F., Mayer, P., Takenaka, S., Schulz, H., Oberdörster, G., Ziesenis, A. (2002): Translocation of ultrafine insoluble iridium particles from lung epithelium to extrapulmonary organs is size dependent but very low. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, Volume 65, Issue 20*, 1513-1530. <http://www.informaworld.com/smpp/content~db=all~content=a713853341>
- Krug, H.F. (2008): Nanotechnology, Volume 2: Environmental Aspects, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, ISBN: 978-3-527-31735-6.

- Kuhlbusch, T.A.J. (1998): Black carbon in soils, sediments, and ice cores. In *"Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation"*, Editor R. A. Meyers, John Wiley & Sons, ISBN: 978-0-471-11708-7, 813-823.
- Kuhlbusch T.A.J., Neumann S., Fissan H. (2004): Number size distribution, mass concentration, and particle composition of PM₁, PM_{2,5} and PM₁₀ in bag filling areas of carbon black production. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 1, 660-671.
- Kuhlbusch T.A.J., Fissan H. (2006): Particle characteristics in the reactor and pelletizing areas of carbon black production. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 3(10), 558-567
- Kuhlbusch T.A.J., Fissan, H., Asbach, C. (2008): Measurement and detection of nanoparticles in the environment. In: Krug, H. (Ed.) *Nanotechnology, Volume 2: Environmental Aspects*. Wiley-VCH, 229-265.
- Kuhlbusch, T.A.J., Fissan, H., Asbach, C. (2009): Nanotechnologies and environmental risks: measurement technologies and strategies. In: Linkov, I., Steevens, J. (Eds.) *Nanotechnology: risk and benefit*, Springer, Dordrecht, the Netherlands, 235-247.
- Lademann, J., Weigmann, H., Rickmeyer, C., Barthelmes, H., Schaefer, H., Mueller, G., Sterry, W. (1999): Penetration of titanium dioxide microparticles in a sunscreen formulation into the horny layer and the follicular orifice. *Skin Pharmacology Applied Skin Physiology* 12, 247-256.
- Lee, K.J., Nallathamby, P.D., Browning, I.M., Osgood, C.J., Xu, X.-H. N. (2007): In vivo imaging of transport and biocompatibility of single silver nanoparticles in early development of zebrafish embryos. *ACS Nano* 1 (2), 133-143.
- Limbach, L.K., Bereiter, R., Müller, E., Krebs, R., Gälli, R., Stark, W.J. (2008): Removal of oxid nanoparticles in a model wastewater treatment plant: influence of agglomeration and surfactant on clearing efficiency. *Environmental Science & Technology* 42(15), 5828-5833.
- Lin, W., Huang, Y.-W., Zhou, X.-D., Ma, Y. (2006): Toxicity of cerium oxide nanoparticles in human lung cancer cells. *International Journal of Toxicology* 25(6), 451-457.
- Lin, S., Reppert, J., Hu, Q., Hudson, J.S., Reid, M.L., Ratnikova, T.A., Rao, A.M., Luo, H., Ke, P.C. (2009): Uptake, translocation and transmission of carbon nanomaterials in rice plants. *Small*, 5(10), 1128-1132.
- Linkov, I., Steevens, J. (2008): *Nanomaterials: risks and benefits*, NATO science for peace and security series – C: Environmental Security, Springer, Dordrecht, 233-263.
- Lovern, S.B., Klaper, R. (2006): *Daphnia magna* mortality when exposed to titanium dioxide and fullerene (C-60) nanoparticles. *Environmental Toxicology & Chemistry* 25(4), 1132–1137.
- Lükewille, A., Bertok, I., Amman, M., Cofala, J. Gyarfas, F., Heyes, C., Karvosenoja, N., Klimont, Z., Schöppe, W. (2001): A framework to estimate the potential and costs for the control of fine particulate emissions in Europe: Luxenburg, Austria, IIASA Interim Report IR-01-023
- Luoma, S.N. (2008): *Silver Nanotechnologies: old problem or new challenges?*, Woodrow Wilson International Centre for scholars, Project on Emerging Nanotechnologies.

- Maynard, A.D., Aitken, R.J., Butz, T., Colvin, V., Donladson, K., Oberdörster, G., Philbert, M.A., Ryan, J., Seaton, A., Stone, V., Tinkle, S.S., Tran, L., Walker, N.J., Warheit, D.B. (2006): Safe handling of nanotechnology. *Nature* 444. 267-269.
- Moore, M.N., Willows, R.I. (1998): A model for cellular uptake and intracellular behaviour of particulate-bound micropollutants. *Marine Environmental Research* 46(1-5), 509–514.
- Moore, M. (2006): Do nanoparticles present ecotoxicological risk for the health of the aquatic environment, *Environment International* 32, 967-976.
- Moore, F.C. (2009): Climate change and air pollution: exploring the synergies and potential for mitigation in industrializing countries. *Sustainability* 1, 43-54.
- Müller, N & Nowak, B. (2008): Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment (2008). *Environmental Science & Technology* 42: 4447–4453.
- NanoCare Scientific Report T.A.J. Kuhlbusch, K. Nau, H. Krug Eds.,
http://www.nanopartikel.info/fileadmin/user_upload/Publikationen/NanoCareFinalReport.pdf. 2009
- NanoKommission (2008): Verantwortlicher Umgang mit Nanotechnologien, Bericht und Empfehlungen der NanoKommission der deutschen Bundesregierung, www.bmu.de/nanokommission
- Nel, A., Xia, T., Mädler, L., Li, N. (2006): Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science* 311, 622-627.
- Nielsen, H.D., Berry, L.S., Stone, V., Burridge, T.R., Fernandes, T.F. (2008): Interactions between carbon black nanoparticles and the brown algae *Fucus serratus*: inhibition of fertilization and zygotic development. *Nanotoxicology*, 2(2), 88-97.
- Nordman, H., Berlin, M., 1986. Titanium. In: Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B. (Eds.), *Handbook on the toxicology of metals*, Vol. II. Elsevier, Amsterdam, 595–609.
- Nowak, B., Bucheli, T.D. (2007): Occurrence, behaviour and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental Pollution* 150, 5-20.
- Oberdörster, E. (2004): Manufactured nanomaterials (Fullerenes, C-60) induce oxidative stress in the brain of juvenile largemouth bass. *Environmental Health Perspective* 112, 1058-1062.
- Oberdörster, E., Zhu, S.Q., Blickley, T.M., Clellan-Green, P., Haasch, M.L. (2006): Ecotoxicology of carbon based engineered nanoparticles: effects of fullerene (C-60) on aquatic organisms. *Carbon*. 44, 1112-1120.
- OECD – Environment directorate joint meeting of the chemicals committee and the working party on chemicals, pesticides and biotechnology (2008): Series on the safety of manufactures nanomaterials, Number 6, List of manufactured nanomaterials of endpoints for phase one of the OECD testing programs. ENV/JM/MONO(2008)13/REV.
- OECD – Guideline for the testing of chemicals: Aerobic sewage treatment simulation test – 303A.
- Owen, R., Handy, R. (2007): Formulating the problems for the environmental risk assessment of nanomaterials. *Environmental Science Technology* 41(16), 5582-5588.
- Pal, S., Tak, Y.K., Song, J.M. (2007): Does antibacterial activity of silver nanoparticle depend on shape of nanoparticle? A study on gram-negative *E. coli*. *Applied and Environmental Microbiology* 73(6), 1712-1720.

- Park, B., Donaldson, K., Duffin, R., Tran, L., Kelly, F., Mudway, I., Morin, J.P., Guest, R., Jenkinson, P., Samaras, Z., Giannouli, M., Kouridis, H., Martin, P. (2008): hazard and risk assessment of a nanoparticulate cerium oxide-based diesel fuel additive – a case study. *Inhalation Toxicology* 20(6), 547-566.
- Raes, F., van Dingen, R., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J.-P., Seinfeld, J. H., Adams, P. (2000): Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmos. Environment* 34, 4215-4240.
- Ranville, M.A., Flegal, A.R. (2005): Silver in the north pacific ocean. *Geochemistry, Geophysics, Geosystem* 6, 1-12.
- Ratte, H.T. (1999): Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: a review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(1), 89-108.
- Robichaud, C.O., Uyar, A.E., Darby, M.R., Zucker, L.G., Wiesner, M.R. (2008): Estimates of upper bounds and trends in nano-TiO₂ production as a basis for exposure assessment. *Environmental Science and Technology*, 43(12), 4227-4233.
- Rouse, J.G., Yang, J., Ryman-Rasmussen, J.P., Barron, A.R., Monteiro-Riviere, N.A. (2007): Effects of mechanical flexion on the penetration of fullerene amino acid-derivatized peptide nanoparticles through skin. *NanoLetters*, 7(1), 155-160.
- Schmidt, M.W.I., Skjemstad, J.O., Czimczik, C., Glaser, B., Prentice, K.M., Gelinas, Y., Kuhlbusch, T.A.J. (2001): Comparative analysis of BC in soils. *Global Biogeochemical Cycles*, 15(1), 163-168.
- Sirisinha, C., Prayoonchatphan, N. (2001): Study of carbon black distribution in BR/NBR blends based on damping properties: influences of carbon black particle size, filler, and rubber polarity. *J. Appl. Polymer Sci.* 81(13), 3198-3203.
- Sorahan, T. et al. (2001): A cohort mortality study of U.K. carbon black workers, 1951-1996. *American Journal of Industrial Medicine* 39 (2), 158-170.
- Sugunan, A., Dutta, J. (2008): Pollution treatment, remediation and sensing. In: Krug, H. (Ed.) *Nanotechnology, Volume 2: Environmental Aspects*. Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-31735-6, 125-146.
- Hagenhoff, B., Tallarek, E., Niehuis, E. (2009): Tascon GmbH & ION-TOF GmbH; Tascon Report T431: ToF-SIMS/SEM&EDX of a Nanosilver Tissue, Juni 2009, Page 1-47
- Thorpe, A. & Harrison, R. (2008): Source and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Science of The Total Environment*. 400 (1-3), 270-282.
- Tiede, K., Boxall, A.B.A., Tear, S.P., Lewis, J., David, H., Hassellöv, M. (2008): Detection and characterization of engineered nanoparticles in food and the environment. *Food Additives and Contaminants* 25 (7) 795-821.
- Tinkle, S.S., Antonini, J.M., Rich, B.A., Roberts, J.R., Salmen, R., DePree, K., Adkins, E.J. (2003): Skin as a route of exposure and sensitization in chronic beryllium disease. *Environmental Health Perspectives*, 111 (9): 1202-1208.
- Tscharnuter, W.W., Zu, L. et al. (2001): ASTM Carbon black reference materials: particle sizing using a brookhaven instruments BI-DCP, disc centrifuge photodensitometer. *Proceedings of the Conference "Carbon Black in the New Millennium"*, Gold Coast, Queensland, Australia, November: 5-8.

- Tungittiplakorn, W., Lion, L.W., Cohen, C., Kim, J.-Y. (2004): Engineered polymeric nanoparticles for soil remediation. *Environmental Science & Technology* 38(5), 1605-1610.
- USEPA, Office water, water quality standards database, available at <http://www.epa.gov/wqsdatabase/>
- Verband Deutscher Ingenieure – Richtlinie: Messen von Partikeln in der Außenluft - Charakterisierung von Prüfaerosolen - Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration und Anzahlgrößenverteilung - Kondensationspartikelzähler (CPC) - VDI 3867, 1-3 (Blatt 2)
- Verband Deutscher Ingenieure – Richtlinie: Messen von Partikeln in der Außenluft - Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration und Anzahlgrößenverteilung von Aerosolen - Elektrisches Mobilitätsspektrometer - VDI 3867, 1-3 (Blatt 3)
- Verband Deutscher Ingenieure – Richtlinie: Messen von Partikeln in der Außenluft - Charakterisierung von Prüfaerosolen - Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration und Anzahlgrößenverteilung - Optisches Aerosolspektrometer - VDI 3867 (Blatt 4)
- Vermeulen, H., van Hattem, J.M., Storm-Versloot, M.N., Ubbink, D.T. (2007): Topical silver for treating infected wounds. *Cochrane Database Systematic Reviews*, Issue 1, Art No: CD005486. DOI: 10.1002/14651858:CD005/486.pub2.
- Vorbau, M., Hillemann, L., Stintz, M. (2009): Method for the characterization of the abrasion induced nanoparticle release into air from surface coatings. *Aerosol Science* 40, 209-217.
- Wagner, D. (2008): Eigenschaften von Silber-Nanodrähten, Dissertation, RWTH-Aachen, <http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn:nbn:de:hbz:82-opus-24679>.
- Wahlin, P., Berkowicz, R., Palmgren, F. (2005): Characterisation of traffic-generated particulate matter in Copenhagen. *Atmospheric Environment* 40, 2151-2159.
- Wakefield, G., Green, M., Lipcomb, S., Flutter, B. (2004): Modified titania nanomaterials for sunscreen application – reducing free radical generation and DNA damage. *Material Science Technology* 20(8), 985-988(4).
- Wen, L.S., Santschi, P.H., Gill, G.A., Tang, D. (2002): silver concentrations in Colorado, USA, watersheds using improved methodology. *Environmental Toxicology. & Chemistry* 21, 2040-2051.
- Wiench, K., Wohlleben, W., Hisgen, V., Radtke, K., Salinas, E., Zok, S., Landsiedel, R. (2009): Acute and chronic effects of nano- and non-nanoscale TiO₂ and ZnO particles on mobility and reproduction of the freshwater invertebrate *Daphnia magna*. *Chemosphere*, 76(10), 1356-1365.
- Wijnhoven, S.W.P. et al. (2009): Nano-silver – a review of available data and knowledge gaps in human and environmental risk assessment. *Nanotoxicology* 3(2), 109-138.
- Wik, A., Dave, G. (2008): Occurrence and effects of tire wear particles in the environment – a critical review and an initial risk assessment. *Environmental Pollution*, 157(1), 1-11.
- Wik, A. (2007): Toxic components leaching from tire rubber, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 79(1), 114-119.
- Woodrow Wilson International Centre for scholars (2009) - Databank Analysis, Project on Emerging Nanotechnologies.
http://www.nanotechproject.org/inventories/consumer/analysis_draft/

- Xia, T., Korge, P., Weiss, J.N., Li, N., Venkatesen, M.I., Sioutas, C., Nel, A. (2004): Quinones and aromatic chemical compounds in particulate matter induce mitochondrial dysfunction: implications for ultrafine particle toxicity. *Environmental Health Perspective* 112(14), 1347–1358.
- Zhang, X.Z., Sun, H.W., Zhang, Z.Y., Niu, Q., Chen, Y.S., Crittenden, J.C. (2007): Enhanced bioaccumulation of cadmium in carp in the presence of titanium dioxide Nanoparticles. *Chemosphere* 67(1), 160-166.
- Zhu, Y., Zhao, Q., Li, Y., Cal, X., Li, W. (2006): The interaction and toxicity of multi-walled carbon nanotubes with *Stylonychia mytilus*. *J. of Nanoscience and Nanotechnology*, 6 (8), 1357-2364. In Klaine, S.J., Alvarez, P.J.J., Batley, G.E., Fernandes, T.F., Handy, R.D., Lyon, D.Y., Mahendra, S., McLaughlin, M.J., Lead, J.R. (2008): Nanomaterials in the Environment: Behaviour, Fate, Bioavailability, and Effects. *Environmental Toxicology & Chemistry* 27, 1825-1851.