

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Förderkennzeichen 3708 61 300
UBA-FB 001395

**Emission von Nanopartikeln aus
ausgewählten Produkten in ihrem
Lebenszyklus**
Kurzfassung

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 die vollständige Studie und eine englische Kurzfassung.

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

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

Inhaltsverzeichnis

1. Hintergrund.....	2
2. Exposition.....	3
3. Partikelmesstechnik	4
4. Materialien	5
4.1 Nanosilber	5
4.2 Titandioxid	5
4.3 Carbon Black	6
4.4 Ceroxid	7
5. Gesamt-Fazit.....	8

1. Hintergrund

Nanopartikel¹ werden aufgrund ihrer Eigenschaften in vielen Bereichen und Produkten eingesetzt und es ist zukünftig mit einer Zunahme an Produkten und Anwendungen und damit auch mit einer höheren Exposition von Mensch und Umwelt zu rechnen (z.B. Nowak & Bucheli 2007). Zurzeit ist der Kenntnisstand über Freisetzungsszenarien, Transport und Verhalten, Verbleib und Auswirkungen von Nanopartikel im Verlauf ihres Lebenszykluses sehr lückenhaft. 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. Dabei wird der komplette Produktlebenszyklus verschiedener Materialien betrachtet (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. Im Rahmen dieser Studie, wurden daher in Abstimmung mit dem Auftraggeber folgende Materialien ausgewählt:

- Nanosilber – das zurzeit meist verwendete Nanopartikel (Woodrow Wilson Datenbank 2009).
- Titandioxid – wird in einer Vielzahl an Produkten eingesetzt
- Carbon Black – wird seit längerer Zeit in vielen Produkten eingesetzt
- Ceroxid – ubiquitär aus Verbrennungsprozessen vorkommend.

¹ Dieser Bericht verwendet die in ISO Technical Committee 229 festgelegten Begriffe entsprechend der dort gegebenen Definitionen.

Zu jedem Material wurde (nach Absprache) ein Produkt ausgewählt, das heute schon im Handel erhältlich und bei welchem eine Freisetzung von Nanopartikeln im Verlaufe des Lebenszyklus erwartet werden kann.

- Nanosilber – Wischtücher
- Titandioxid – Außenfarbe
- Carbon Black – Füllstoff für Reifen
- Ceroxid – Additiv für Kraftstoffe (Diesel).

2. Exposition

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. 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). 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 werden, welche wiederum den Verbleib und das Verhalten der freigesetzten Substanzen beeinflussen können. 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. Des Weiteren kann die Oberfläche von Nanoobjekten durch die Anlagerung von organischem Material modifiziert werden oder die Agglomeration oder Deagglomeration durch Huminstoffe beeinflusst werden (Hyung et al. 2007,

Domingos et al. 2009). Zudem können Nanoobjekte aufgrund der hohen Mobilität als Transportmittel für andere Stoffe dienen (Moore & Willows 1998, Xia et al. 2004, Zhang et al. 2004). Die Freisetzung und das Verhalten in der Umwelt können daher von Produkt zu Produkt und je nach abiotischen und biotischen Bedingungen in der Umwelt sehr unterschiedlich sein.

3. Partikelmesstechnik

Besondere Schwierigkeiten, 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 (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. 2008b). Ein Weg, um bei experimentellen Untersuchungen Nanoobjekte 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).

Es existieren verschiedenste Messtechniken aus dem Bereich der Feinststaubbeforschung oder Kolloidchemie deren Eignung für die Detektion von nanoskaligen Materialien zurzeit geprüft wird. Generell sind partikelgrößenverteilungsmessende Verfahren, z. B. Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS, luftgetragen) oder Dynamic Light Scattering (DLS, flüssige Medien) die am meisten eingesetzten Methoden, da diese eine partikelgrößenbezogene Konzentrationsangabe ermöglichen. Diese Methoden sind aber nicht immer anwendbar bzw. liefern nicht unter allen Bedingungen korrekte Ergebnisse.

4. Materialien

4.1 Nanosilber

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. Aufgrund des größeren Oberflächen-Volumen-Verhältnisses von nanoskaligem Silber wird erwartet, dass pro Masseneinheit Nanosilber schneller Silberionen freigesetzt werden. Außerdem können evtl. nanoskalige Silberpartikel in Zellen penetrieren und dort zu erhöhten Silberionenkonzentrationen führen, die dann toxisch wirken. 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. Benn & Westerhoff (2008) konnten im Rahmen ihrer Studie neben der Freisetzung von Silberionen aus Textilien (Socken) auch eine Freisetzung von nanoskaligem Silber nachweisen, so dass auch eine Exposition - gegenüber nanoskaligem Silber - von Mensch und Umwelt erwartet werden kann.

Eine quantitative Beschreibung der Freisetzung durch Auswaschen von Wischtüchern für die partikuläre Phase und als Silberionen kann 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.

4.2 Titandioxid

Während der Produktion kommt es unter der Vorgabe eines sorgfältigen Umgangs zu keiner signifikanten Freisetzung von TiO_2 -Nanopartikeln in die Atmosphäre (Kuhlbusch et al. 2009). Ob beim Reinigen der Geräte nanoskaliges Titandioxid

oder nanostrukturiertes Titandioxidmaterial freigesetzt wird, ist zurzeit nicht untersucht. Beim Gebrauch von Produkten, welche nanoskaliges Titandioxid in Beschichtungen als fotokatalytischen Wirkstoff enthalten, wurde in der Studie von Kaegi et al. (2008) und von Hsu & Chein (2007) eine Freisetzung von nanoskaligen Partikeln nachgewiesen. Nach der Studie von Kiser et al. (2009) konnten bei der Entsorgung - im Abfluss von Kläranlagen - nachgewiesen werden, dass ein geringer Anteil des eingetragenen Titandioxids 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 eingebundenes Titandioxid freigesetzt wird, muss in weiteren Forschungsvorhaben untersucht werden.

Eine Exposition der Umwelt erfolgt voraussichtlich für die ausgewählten Produkte aufgrund der Anwendungen vornehmlich über die aquatische Phase. Der Mensch ist neben dem aquatischen Ausbreitungspfad einer direkten dermalen Exposition durch die Verwendung in 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.

4.3 Carbon Black

Der Kontakt mit ungebundenem Carbon Black ist insbesondere bei dessen Herstellung zu erwarten. Eine Untersuchung zur Freisetzung von Carbon Black bei dessen industrieller Abfüllung hat gezeigt, dass beim Abfüllprozess keine signifikanten Mengen an nanoskaligen Carbon Black-Partikeln freigesetzt werden (Kuhlbusch et al 2004 & 2006). Bei der Verwendung von nanoskaligem Carbon

Black als Füllstoff in Reifen konnte nachgewiesen werden, dass beim Abrieb neben der Hauptfraktion im Mikrometerbereich auch Partikel in der Ultrafeinstaubfraktion freigesetzt werden (Thorpe & Harrison 2008, Dahl et al. 2005, Fauser 1999). Ob die emittierten Partikeln tatsächlich primäres Carbon Black oder sekundäres, durch Nukleation entstandene Kohlenstoffpartikel sind und um welche Mengen es sich handelt, ist noch nicht geklärt. Untersuchungen zur Freisetzung von Carbon Black bei der Entsorgung sind den Autoren 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 „elementaren Kohlenstoffs“ durch nanoskaliges Carbon Black scheint aufgrund der hohen Hintergrundkonzentration durch Verbrennungsrüße in natürlichen Kompartimenten eher eine vernachlässigbare Rolle einzunehmen (Koelmanns et al. 2008).

4.4 Ceroxid

Ceroxid findet vorrangig Anwendungen als Katalysator (z. B. in Dieselkraftstoff), als Poliermittel, in Beschichtungen als IR- und UV-Filter und als Elektrolyt in Brennstoffzellen (Asati et al. 2009). In jüngster Zeit wurde auch festgestellt, dass nanoskaliges Ceroxid antioxidativ wirken kann sowie gegen Strahlungsschäden, oxidativen Stress und Entzündungen eingesetzt werden kann (Asati et al. 2009). Zur Freisetzung von nanoskaligem Ceroxid während der Produktion liegen den

Autoren keine Informationen vor. Bei der Verwendung von nanoskaligem Ceroxid als Additiv in Treibstoffen ist eine Freisetzung über den Luftpfad, oder durch Verschütten 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 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 eingegebenen nanoskaligem Ceroxides von der Kläranlage zurückgehalten werden. Ein kleiner Anteil, 2-5 ppm von ursprünglich 100 ppm, kann durch die Kläranlage in die Oberflächengewässer gelangen, wobei eine stabilisierende Wirkung auf die Ceroxid-Nanopartikel durch die Inhaltstoffe im Abwasser festgestellt wurde. Domingos et al. (2008) kamen zu ähnlichen Ergebnissen und wiesen nach, dass sich Huminsäuren stabilisierend auf nanoskalige Partikel auswirken können. Wenn der Klärschlamm auf Böden aufgetragen wird, können beim Abbau des Klärschlammes (je nach Art und Anteil des organischen Kohlenstoffs des Klärschlammes) nanoskalige Ceroxidpartikel und in Matrices eingebundene Ceroxidpartikel freigesetzt werden und in den Boden gelangen. Dies muss allerdings noch durch weitere Studien geklärt werden. Der Mensch ist demnach nanoskaligem Ceroxid vornehmlich über den inhalatorischen Pfad ausgesetzt. 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 von Mensch und Umwelt zu treffen.

5. Gesamt-Fazit

Eine Emission von Nanoobjekten oder nanostrukturierten Materialien aus Produkten ist von verschiedenen Faktoren abhängig (z.B. Art, Form, Funktionsweise, Anwendung). 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 deren weiteres Verhalten (z.B. Agglomeration/Deagglomeration) beeinflusst. Freigesetzt in die Umwelt sind sie ebenfalls verschiedensten abiotischen und biotischen Faktoren ausgesetzt, die das weitere Verhalten beeinflussen können. Die Freisetzung und das Verhalten in der Umwelt können daher von Produkt zu Produkt und je nach abiotischen und biotischen Bedingungen in der Umwelt sehr unterschiedlich sein. Daher können beim jetzigen Wissensstand keine klaren Stoffgruppen oder Mechanismen zur Freisetzung und zum Transport und Verbleib in der Umwelt gebildet werden.

Für den Luftpfad liegen aus dem Bereich der Feinstaubforschung verschiedene Studien vor, die einen Hinweis zu den Prozessen, zum Verhalten und Verbleib von nanoskaligen Partikeln liefern. Für den Wasser- und Bodenpfad liegen erste Studien vor, die Hinweise auf die Prozesse, zum Verhalten und Verbleib von Nanoobjekten erlauben. Wobei diese zurzeit mit den jetzigen Messtechniken schwer quantifizierbar sind.

Dieses heterogene Bild zur Freisetzung und Transport zeigt sich auch für die in dieser Studie betrachteten Substanzen und Produkte. Hauptfreisetzungspfade im Verlauf der Lebenszyklen erfolgen über die Luft oder das Wasser, wobei nanoskaliges TiO_2 und Silber sich wahrscheinlich hauptsächlich über den aquatischen Pfad ausbreiten und Carbon Black und Ceroxid primär über den Luftpfad.

Eine direkte Exposition von Menschen oder Tieren kann durch eine dermale, orale oder inhalative Aufnahme erfolgen, wobei die dermale Aufnahme eine untergeordnete Rolle für den Menschen einnimmt. Welche Bedeutung dieser Aufnahmepfad für andere Organismen darstellt ist unklar. Eine direkte orale Aufnahme scheint für erwachsene Menschen ebenfalls eine untergeordnete Bedeutung einzunehmen, welche Rolle eine indirekte Aufnahme über Nahrungsmittel spielt, muss noch geklärt werden. Für andere Organismen,

insbesondere aquatische, scheint die direkte orale Aufnahme eher von Bedeutung zu sein.

Die inhalative Aufnahme wird von verschiedenen Wissenschaftlern als der wichtigste Aufnahmepfad für den Menschen angesehen. Bei den hier in der Studie betrachteten Produkten liegen nach ersten Modellabschätzungen die Umweltkonzentrationen zurzeit in keinem kritischen Bereich, wobei aber zukünftig eventuell für einige Stoffe (z. B. nanoskaliges TiO₂) relevante Konzentrationen erreicht werden können. Wissenslücken existieren zurzeit im Bereich der Expositionskonzentrationen insbesondere zur möglichen Bioakkumulation von nanoskaligen Materialien.

Generell zeigt die hier präsentierte Literaturstudie, dass der jetzigen Stand des Wissens im Bereich Freisetzung, Transport, Verbleib und Exposition von Mensch und Umwelt nur auf wenigen Studien beruht. Das jetzige Wissen reicht nicht aus für Verallgemeinerungen, die im Rahmen von Risikoabschätzungen notwendig sind. Zum Teil fehlen anwendbare Basistechniken (z.B. Detektion von Nanopartikel in Böden), Standards (z.B. Quantifizierung von Freisetzungsszenarien), Prozessinformationen (z. B. Agglomeration / Deagglomeration) und Modelle (z. B. Beschreibung der Ausbreitung in Gewässern), um zu einem allgemeinen Verständnis zu kommen.

Aus den Ergebnissen der Studie ergibt sich vielfältiger Forschungs- und Handlungsbedarf, wie u.a.:

- Quantitative Untersuchungen zu der Freisetzung von Partikeln während des Lebenszyklus inklusive der Charakterisierung der Form / Funktionalisierung in der die Nanoobjekte / Nanomaterialien freigesetzt werden; für unterschiedlichste auch nicht standardisierte Bedingungen.
- Qualitative und Quantitative Untersuchungen zur Interaktion von Nanomaterialien mit Wasser & Böden

- Kopplung von experimentellen Untersuchungen mit der Modellierung der Freisetzung, Ausbreitung/Mobilität und erwarteten Umweltkonzentrationen
- Messtechnikentwicklungen spezifisch für Nanoobjekte in wässrigen Medien, Sedimenten und Böden.