

> Human- und Ökotoxizität synthetischer Nanomaterialien

Erste Erkenntnisse für die Störfallvorsorge



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Bundesamt für Umwelt BAFU

> Human- und Ökotoxizität synthetischer Nanomaterialien

Erste Erkenntnisse für die Störfallvorsorge

Impressum

Herausgeber

Bundesamt für Umwelt (BAFU)

Das BAFU ist ein Amt des Eidg. Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK).

Autoren

Prof. Dr. Harald Krug, Dr. Peter Wick, PD Dr. Bernd Nowack, Nicole Müller, EMPA, St. Gallen

Begleitung BAFU

Dr. Martin Merkofer, Abteilung Gefahrenprävention (Projektleitung)

Dr. Richard Bischof, Abteilung Gefahrenprävention

Dr. Ernst Furrer, Abteilung Luftreinhaltung und Chemikalien

Zitierung

Krug H. et al. 2013: Human- und Ökotoxizität synthetischer Nanomaterialien. Erste Erkenntnisse für die Störfallvorsorge. Bundesamt für Umwelt, Bern. Umwelt-Wissen Nr. 1301: 43 S.

Gestaltung

HP Hauser, 3011 Münsingen

Titelbild

CNT-Forschungsanlage in Leverkusen (mit Erlaubnis von Bayer Materials Science)

PDF-Download

www.bafu.admin.ch/uw-1301-d

(eine gedruckte Fassung liegt nicht vor)

Diese Publikation ist auch in englischer Sprache verfügbar.

© BAFU 2013

Inhalt

Abstracts	5	3 Freisetzung in die Umwelt	27
Vorwort	7	3.1 Störfallpotenzial von ENO	27
Zusammenfassung	8	3.1.1 Mögliche Störfallursachen während des Produktionsprozesses	28
Résumé	9	3.1.2 Mögliche Störfallursachen während des Transports auf Strasse und Schiene	30
<hr/>		3.1.3 Mögliche Störfallursachen während der Verarbeitung oder Lagerung	30
1 Einleitung	10	3.2 Ausbreitung und Verhalten in der Umwelt	30
1.1 Hintergrund	10	3.2.1 ENO in der Luft	31
1.2 Internationale Aktivitäten	11	3.2.2 ENO in Gewässern	31
1.3 Definition	11	3.2.3 ENO im Boden	32
1.4 Fragestellung und Vorgehen	13	<hr/>	
1.5 Anwendungsbereiche der untersuchten synthetischen Nanomaterialien	13	4 Sicherheitsmassnahmen	33
<hr/>		4.1 Bauliche Massnahmen	33
2 Toxizität und Ökotoxizität von Engineered Nano-Objects (ENO)	15	4.2 Technische Massnahmen	34
2.1 Vergleich Mikropartikel versus ENO	15	4.3 Organisatorische Massnahmen	34
2.2 Vergleich Ionen versus ENO	16	<hr/>	
2.3 Modifizierung und Funktionalisierung von ENO	17	5 Fazit	35
2.4 Humantoxizität	17	<hr/>	
2.4.1 Nano-TiO ₂	17	6 Ausblick/Handlungsbedarf	36
2.4.2 Nano-ZnO	18	<hr/>	
2.4.3 CNT	18	Literatur	37
2.4.4 Nano-Ag	19	Verzeichnisse	43
2.4.5 Vergleich der Humantoxizität von ENO mit den entsprechenden Mikropartikeln	20		
2.5 Ökotoxizität	21		
2.5.1 Nano-TiO ₂	21		
2.5.2 Nano-ZnO	22		
2.5.3 CNT	23		
2.5.4 Nano-Ag	24		
2.5.5 Vergleich der Ökotoxizität von ENO mit den entsprechenden Mikropartikeln	25		

> Abstracts

Nanotechnology is a rapidly growing research and development area with increasing importance for the economy, research and society. The present study addresses the question as to whether new criteria for the determination of the quantity thresholds quoted in the Ordinance on Protection against Major Accidents may result from the accident potential or possible new hypothetical accident scenarios related to the human and ecotoxicity of synthetic nanomaterials. The literature study carried out concludes that at present, insufficient fundamental data are available to draw final conclusions on this question. However, knowledge gained until now does not suggest a need for immediate specific regulations to be included in the Ordinance on Protection against Major Accidents where nanomaterials are concerned.

Die Nanotechnologie ist ein rasch wachsendes Forschungs- und Entwicklungsgebiet mit zunehmender Bedeutung für Wirtschaft, Forschung und Gesellschaft. Die Studie befasst sich mit der Frage, ob sich aufgrund des Gefahrenpotenzials oder möglicher neuartiger Störfallszenarien in Zusammenhang mit der Human- und Ökotoxizität von synthetischen Nanomaterialien neue Kriterien für die Bestimmung der Mengenschwellen in der Störfallverordnung ergeben. Die durchgeführte Literaturstudie hat gezeigt, dass zurzeit zu wenige Grundlagendaten für eine abschliessende Beurteilung dieser Fragestellung vorliegen. Bisherige Erkenntnisse geben aber keinen Anlass dazu, sofort spezifische Regelungen für Nanomaterialien in den Bereichen Human- und Ökotoxizität in die Störfallverordnung aufzunehmen.

La nanotechnologie est un domaine de recherche et de développement en expansion rapide. Son importance croît pour l'économie, la recherche et la société. Les nanomatériaux synthétiques sont source de dangers potentiels pour l'homme et l'environnement. Vu ces dangers, et sur la base de possibles scénarios d'accidents majeurs d'un genre nouveau, la présente étude cherche à déterminer s'il faut fixer de nouveaux critères pour l'établissement des seuils quantitatifs fixés dans l'ordonnance sur les accidents majeurs. En étudiant la littérature existante, il est apparu que les données actuellement disponibles ne permettent pas de tirer des conclusions définitives à ce sujet. Dans l'immédiat, au vu des connaissances actuelles, il n'y a aucune raison de doter l'ordonnance sur les accidents majeurs de réglementations spécifiques en matière de toxicité des nanomatériaux pour l'homme et l'environnement.

La nanotecnologia è un settore della ricerca e dello sviluppo in rapida espansione e sempre più importante per l'economia, la ricerca e la società. Il presente studio esamina se dal potenziale di pericolo o da possibili nuovi scenari di incidenti rilevanti dovuti alla tossicità umana e all'ecotossicità dei nanomateriali sintetici possano scaturire nuovi criteri sulla base dei quali fissare i quantitativi soglia nell'ordinanza sugli incidenti rilevanti. L'analisi della letteratura scientifica svolta mostra che, al momento, i dati di base disponibili sono insufficienti per consentire una valutazione definitiva. Dai risultati ottenuti sinora si evince che l'adozione immediata di norme specifiche nell'ordinanza sugli incidenti rilevanti volte a disciplinare i nanomateriali negli ambiti della tossicità umana e dell'ecotossicità non sarebbe giustificata.

Keywords:

Major accident prevention, nanotechnology, synthetic nanomaterials, human and ecotoxicity

Stichwörter:

Störfallvorsorge, Nanotechnologie, synthetische Nanomaterialien, Human- und Ökotoxizität

Mots-clés:

Prévention des accidents majeurs, nanotechnologie, nanomatériaux synthétiques, toxicité pour l'homme et l'environnement

Parole chiave:

Incidenti rilevanti, nanotecnologie, nanomateriali sintetici, tossicità umana ed ecotossicità

> Vorwort

Die Störfallverordnung (StFV) bezweckt den Schutz der Bevölkerung und der Umwelt vor schweren Schädigungen durch Störfälle, die beim Betrieb von Anlagen entstehen können. Zu den inhaltlichen Schwerpunkten der Störfallverordnung zählt unter anderem das Erfassen möglicher Risiken für Bevölkerung und Umwelt im Umgang mit Stoffen, Zubereitungen oder Sonderabfällen. Die Oberaufsicht beim Vollzug der Störfallverordnung hat das BAFU. In dieser Funktion beobachtet es die Entwicklungen im Bereich der chemischen Risiken, wirkt auf einen gesamtschweizerisch einheitlichen Vollzug der Störfallverordnung hin und erstellt Richtlinien in Zusammenarbeit mit Vertreterinnen und Vertretern der zuständigen kantonalen Vollzugsbehörden, der Industrie und der Wissenschaft.

Die Nanotechnologie ist ein rasch wachsendes Forschungs- und Entwicklungsgebiet mit zunehmender Bedeutung für Wirtschaft und Gesellschaft. Es ist daher unerlässlich, neben den Chancen auch mögliche Risiken für Mensch und Umwelt frühzeitig zu erkennen und falls erforderlich entsprechende Schutzmassnahmen zu ergreifen. Am 9. April 2008 hat der Bundesrat den Aktionsplan «Synthetische Nanomaterialien» genehmigt und 2012 dessen Weiterführung bis Ende 2015 beschlossen. Der Aktionsplan hat zum Ziel, die Grundlagen für eine sichere Nanotechnologie zu schaffen.

Im Rahmen des Aktionsplans soll unter anderem untersucht werden, ob Nanomaterialien aufgrund des Gefahrenpotenzials oder möglicher neuartiger Störfallszenarien spezifischer Regelungen in der Störfallverordnung bedürfen. Mit einer 2010 in seinem Publikationsgefäss Umwelt-Wissen veröffentlichten Studie hat das BAFU diese Fragestellung für den Bereich Brand- und Explosionseigenschaften abgeklärt. Die vorliegende Studie gibt nun Einblick in erste Erkenntnisse zu dieser Fragestellung für die Bereiche Human- und Ökotoxizität. Sie zeigt, dass die zum heutigen Zeitpunkt existierenden Grundlagendaten noch sehr beschränkt sind und nicht für allgemeine Schlussfolgerungen reichen. Trotzdem konnten erste Erkenntnisse für die Störfallvorsorge gewonnen und ein Ausblick auf wichtige anstehende Fragen gegeben werden. Das BAFU setzt sich dafür ein, dass diese Fragen von der Forschung und der Wirtschaft aufgegriffen werden.

Die für die Störfallvorsorge verantwortliche Einheit im BAFU verfolgt die nationalen und internationalen Entwicklungen auf diesem Gebiet weiterhin aufmerksam, um nötigenfalls die erforderlichen Massnahmen einzuleiten.

Andreas Götz
Vizedirektor
Bundesamt für Umwelt (BAFU)

> Zusammenfassung

Die Störfallverordnung hat zum Ziel, Bevölkerung und Umwelt vor möglichen Störfällen zu schützen. Um das Schutzniveau sicherstellen zu können, überwacht das BAFU als Behörde mit der Oberaufsicht über den Vollzug der Störfallverordnung die Entwicklung neuer Technologien und Substanzen, sodass die Störfallverordnung, falls erforderlich, entsprechend angepasst werden kann. Als rasch wachsendes Forschungs- und Entwicklungsgebiet gilt auch die Nanotechnologie. Bereits sind unterschiedliche Nanomaterialien in verschiedensten Produkten auf dem Markt, und neue Anwendungsgebiete werden laufend entdeckt. Im Rahmen des schweizerischen Aktionsplans «Synthetische Nanomaterialien» soll deshalb untersucht werden, ob die Störfallverordnung Nanomaterialien ausreichend abdeckt. In der vorliegenden Studie wurden zu diesem Zweck Daten aus humantoxikologischen und ökotoxikologischen Studien mit verschiedenen Nanomaterialien analysiert sowie verschiedene Firmen in der Produktion und Verarbeitung von Nanomaterialien besucht.

Die Firmenbesuche machten deutlich, dass die in der Schweiz produzierten und verarbeiteten Mengen neuer Nanomaterialien klein sind. Es sind auch keine nanospezifischen Freisetzungswegen zu erwarten. Die bekannten Sicherheitsmassnahmen aus der chemischen Industrie sind auch für Nanomaterialien geeignet – insbesondere die separate Lagerung von Lösungsmitteln sowie Rückhaltebecken im Fall von Nanosuspensionen. Das Risiko einer Freisetzung von pulverförmigen Nanomaterialien ist grösser als für Nanosuspensionen, kann jedoch durch Sicherheitsmassnahmen aus dem Bereich herkömmlicher Stäube minimiert werden.

Die untersuchten human- und ökotoxikologischen Studien zeigen, dass noch keine schlüssige Aussage bezüglich der (Öko-)Toxizität (d. h. Human- und Ökotoxizität) der Nanomaterialien möglich ist. Im Unterschied zu herkömmlichen Substanzen kann sich die (Öko-)Toxizität von Nanomaterialien nicht nur in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung, sondern auch je nach Funktionalisierung, Grösse, Form sowie weiteren Parametern unterscheiden. Aufgrund der bisherigen Studien scheint die (Öko-)Toxizität von Nanomaterialien vergleichbar mit den entsprechenden Mikropartikeln (Titandioxid) bzw. den entsprechenden Ionen (Silber, Zink). Eine Ausnahme bildet photokatalytisch aktives Titandioxid, welches gegenüber aquatischen Mikroorganismen eine erhöhte Toxizität aufweist.

Zwingend ist, dass die Hersteller von Nanomaterialien ihrer Pflicht zur Erstellung eines Sicherheitsdatenblattes nachkommen und auf diesem die notwendigen Angaben zur Einstufung der Nanomaterialien liefern, damit die Vollzugsbehörden der Kantone die nanospezifische Mengenschwelle ermitteln können.

Aufgrund der zurzeit noch beschränkten Grundlagendaten sind die Aussagen in diesem Bericht als erste Erkenntnisse zu verstehen. Bis standardisierte Tests zur Bestimmung der Toxizität von Nanomaterialien vorliegen und klar ist, ab wann Letztere auf Sicherheitsdatenblättern zu deklarieren sind, empfiehlt sich, im Bereich der Störfallvorsorge in regelmässigen Abständen ein Monitoring bezüglich neuer «high production volume»-Nanomaterialien durchzuführen und zu prüfen, ob die hier gemachten Aussagen nach wie vor Gültigkeit haben.

> Résumé

L'ordonnance sur les accidents majeurs (OPAM) a pour but de protéger la population et l'environnement des accidents majeurs potentiels. Afin de garantir un bon niveau de protection, l'OFEV observe l'évolution des nouvelles technologies et substances en sa qualité d'autorité de haute surveillance pour au besoin adapter l'OPAM. Or, la nanotechnologie est un domaine de recherche et de développement en expansion rapide. Les nanomatériaux sont déjà utilisés dans différents produits commercialisés et les applications se multiplient dans les domaines les plus divers. Dans le cadre du plan d'action suisse «Nanomatériaux synthétiques», il convient d'examiner si l'OPAM prend en compte les nanomatériaux de manière adéquate. La présente étude s'est donné pour but de répondre à cette question par l'analyse des résultats d'autres recherches sur la toxicité de différents nanomatériaux pour l'homme et l'environnement et par des visites d'entreprises de fabrication ou de traitement des nanomatériaux.

Les visites d'entreprises ont montré que les quantités de nouveaux nanomatériaux produits et transformés en Suisse sont faibles. Qui plus est, il n'y a pas de risque particulier de dissémination lié à ces matériaux. On peut leur appliquer les mesures de sécurité déjà connues dans l'industrie chimique, en particulier le stockage séparé des solvants et l'utilisation des bassins de rétention pour les nanomatériaux en suspension. Ceux-ci sont moins sujets à une dissémination accidentelle que les nanomatériaux sous forme de poudre, par lesquels le risque peut toutefois être minimisé grâce à des mesures de sécurité identiques à celles prises pour les poussières traditionnelles.

Quant à l'analyse de la littérature scientifique, elle montre qu'aucune conclusion définitive ne peut encore être tirée quant à la toxicité des nanomatériaux pour l'homme et l'environnement. Contrairement aux substances classiques, la toxicité des nanomatériaux dépend non seulement de leur composition chimique, mais aussi de toute une gamme de variables (structure, taille, forme, etc.). Les études actuelles semblent indiquer que les nanomatériaux présentent le même degré de toxicité que les microparticules (dioxyde de titane) ou ions (argent, zinc) des mêmes composés. Le dioxyde de titane utilisé dans la photocatalyse fait exception, car il présente une toxicité plus élevée pour les micro-organismes aquatiques.

Les producteurs de nanomatériaux doivent impérativement respecter leurs obligations et établir une fiche de données de sécurité avec les indications nécessaires pour classer les nanomatériaux. Les autorités d'exécution cantonales seront ainsi en mesure de déterminer les seuils quantitatifs spécifiques.

Les données à disposition étant encore limitées, les conclusions de ce rapport ne constituent qu'un premier jalon dans le domaine. Tant que des tests uniformisés permettant de déterminer la toxicité des nanomatériaux n'auront pas été développés et qu'il n'aura pas été clairement décidé à partir de quand les nanomatériaux doivent être notifiés sur les fiches de données de sécurité, il faut, pour prévenir les accidents majeurs, procéder à des contrôles réguliers des nouveaux nanomatériaux produits en grands volumes (high production volume). En outre, il s'agira de vérifier régulièrement la validité des conclusions du présent rapport.

1 > Einleitung

1.1 Hintergrund

Die Störfallverordnung (StFV)^[1] hat zum Ziel, Bevölkerung und Umwelt vor schweren Schädigungen infolge von Störfällen zu schützen. Ein Betrieb unterliegt der StFV, wenn auf dessen Areal Stoffe in Mengen gelagert werden, die die Mengenschwellen für Stoffe, Zubereitungen oder Sonderabfälle nach StFV überschreiten. Die Mengenschwellen für Stoffe und Zubereitungen können mittels der im Anhang 1.1 Ziff. 4 StFV aufgeführten Kriterienliste aufgrund ihrer Eigenschaften oder (für einige Stoffe und Zubereitungen) direkt aus der Ausnahmeliste bestimmt werden. Die Bestimmung der Mengenschwellen basiert auf einem Ansatz, der die Substanzeigenschaften eines Stoffes seiner Masse gegenüberstellt. Betriebe, welche der StFV unterstehen, haben im Rahmen eines Kurzberichts der Vollzugsbehörde unter anderem eine Einschätzung des Ausmasses möglicher Schädigungen durch Störfälle einzureichen. Gemäss Handbuch I zur StFV^[2] ist die Einschätzung anhand von Störfallszenarien vorzunehmen. Bei deren Auswahl sind die Art des Betriebs, die im Betrieb in den einzelnen Anlagen vorhandenen Gefahrenpotenziale sowie die nach menschlichem Ermessen möglichen Störfallursachen und Ereignisabfolgen zu berücksichtigen. Falls eine schwere Schädigung der Bevölkerung (mehr als 10 Todesopfer ausserhalb des Betriebsareals) oder der Umwelt nicht ausgeschlossen werden kann, wird der Inhaber oder die Inhaberin des Betriebs von den Vollzugsbehörden verpflichtet, eine quantitative Risikoermittlung basierend auf Störfallszenarien zur Beurteilung einzureichen.

Störfallverordnung

Die StFV^[1] grenzt sich von den Regelungen zum Arbeitnehmer- und Konsumentenschutz dadurch ab, dass sie Bevölkerung und Umwelt vor schweren Schädigungen durch ausserordentliche Ereignisse zu schützen versucht. Es werden nur Personen ausserhalb des Betriebsareals mit einer einmaligen Exposition berücksichtigt. Chronische Effekte werden nicht in Betracht gezogen.

Die Nanotechnologie ist ein rasch wachsendes Forschungs- und Entwicklungsgebiet mit zunehmender Bedeutung für Wirtschaft, Forschung und Gesellschaft. Im Zuge des Vorsorgeprinzips ist es daher wichtig, mögliche Risiken umfassend zu untersuchen und, falls nötig, Massnahmen zum Schutz von Mensch und Umwelt zu ergreifen. Im Vordergrund der Risikodiskussion stehen die in der Nanotechnologie verwendeten synthetischen Nanomaterialien. Mit dem Aktionsplan «Synthetische Nanomaterialien»^[3] will der Bund die Grundlagen für eine sichere Nutzung der Nanotechnologie schaffen. Synthetische Nanomaterialien weisen – unter anderem wegen ihrer Kleinheit – veränderte Eigenschaften auf und können deshalb nicht generell mit grösseren Partikeln gleichgestellt werden. Eine separate Einschätzung der Mengenschwellen und der Beurteilungskriterien ist nötig, um den neuen Charakteristika von Nanomaterialien gerecht zu werden.

Aktionsplan synthetische
Nanomaterialien

1.2 Internationale Aktivitäten

Der Blick über die Grenzen zeigt, dass Uneinigkeit herrscht, ob Nanomaterialien in den bestehenden Gesetzgebungen zur Störfallvorsorge ausreichend abgedeckt sind oder nicht. Bis anhin gibt es dazu nach dem Kenntnisstand der Autorin und der Autoren keine Studien mit Ausnahme des BAFU-Berichts über die Brand- und Explosionseigenschaften von synthetischen Nanomaterialien^[4]. Die Europäische Kommission hält fest, dass Nanomaterialien mit Störfallpotenzial im Rahmen der Seveso-II-Direktive der EU entsprechend kategorisiert werden können^[5]. Konkretere Regelungen existieren zurzeit nicht, obwohl das Thema Nanostörfall in verschiedenen Ländern als relevant erkannt wurde^[6-8]. Eine Ausnahme ist die Haltung des englischen Parlaments, welches nanospezifische Regelungen als überflüssig erachtet^[9]. Die Behandlung im Europäischen Parlament ist noch ausstehend.

Brand- und Explosionseigenschaften von synthetischen Nanomaterialien

British Standards Institution (BSI)^[10], das kanadische Forschungsinstitut für Gesundheit (IRSST)^[11] und die Deutsche Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA)^[12] haben Richtlinien zum sicheren Umgang mit Nanomaterialien publiziert. Im Dokument der BSI werden grundlegende Massnahmen zur Störfallvorsorge aufgeführt. Sie fordert darin für Firmen, die mit synthetischen Nanomaterialien arbeiten, einen Notfallplan für mögliche Störfallszenarien, welcher die genauen Abläufe und Massnahmen auflistet, die bei einem Zwischenfall oder Störfall zu treffen sind. Sämtliche Personen, die bei einem solchen Ereignis involviert würden, sind entsprechend zu informieren und im Umgang mit Nanomaterialien auszubilden. Des Weiteren sollen Massnahmen getroffen werden, die das Ausbreiten der Nanomaterialien bei einem Zwischenfall verhindern. Im Zentrum des IRSST-Dokuments stehen arbeitshygienische Empfehlungen. Es geht nicht auf das Thema Störfall ein. Die OECD hat eine eigene Arbeitsgruppe zu synthetischen Nanomaterialien einberufen mit dem Ziel, die internationale Zusammenarbeit bezüglich der Toxizität und Ökotoxizität dieser Materialien zu unterstützen^[13]. Der überarbeitete Berichtsentwurf der Arbeitsgruppe enthält detaillierte Informationen zur Risikoermittlung von Nanomaterialien. Allerdings wird auch hier das Thema Störfall noch nicht diskutiert. Ein spezifischer Bericht zu Störfällen mit Nanomaterialien ist in Arbeit^[14]. Die Schweizer Vertretung in der OECD-Arbeitsgruppe hat einen Workshop zu diesem Thema angeregt.

OECD Working Group

1.3 Definition

Es existieren verschiedene Definitionen der Nanotechnologie^[15]. Die meisten definieren einen Grössenbereich von 1 bis 100 Nanometer (nm). Eine Ausnahme ist der Schweizerische Aktionsplan «Synthetische Nanomaterialien»^[3], welcher eine Bandbreite von 1 bis 500 nm vorsieht. Die EU machte im Oktober 2011 folgenden Vorschlag für eine Definition^[16]:

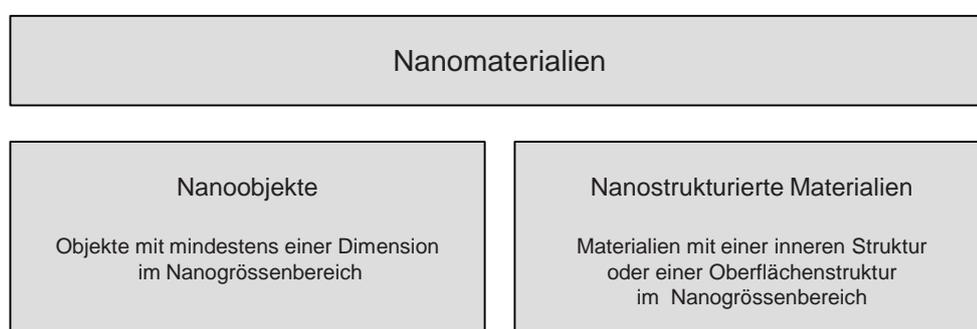
Definition
«Synthetisches Nanomaterial»

“A nanomaterial means a natural, incidental or manufactured material containing particles, in an unbound state or as an aggregate or as an agglomerate and where, for 50 % or more of the particles in the number size distribution, one or more external dimensions is in the size range 1–100 nm. In specific cases and where warranted by concerns

for the environment, health, safety or competitiveness the number size distribution threshold of 50 % may be replaced by a threshold between 1 and 50 %.”

Eine relativ breit abgestützte Definition und Nomenklatur wurde von der International Organization for Standardization (ISO) eingeführt^[17]. Darin wird unter anderem zwischen Nanoobjekten und nanostrukturierten Materialien unterschieden (Abb. 1).

Abb. 1 > Definition von Nanomaterialien gemäss ISO^[17]



ISO/TS 80004-1

Im vorliegenden Bericht stützen wir die Terminologie auf die ISO-Definition^[17] und verwenden den Begriff «Engineered Nano-Objects» (ENO) als Bezeichnung für sämtliche synthetischen Nanoobjekte mit mindestens einer Dimension im Nanogrössenbereich. Allerdings definieren wir den Grössenbereich analog zum Schweizerischen Aktionsplan^[3], da biologisch relevante Eigenschaften von ENO (z. B. leichtere Aufnahme, neuartige Materialeigenschaften, grössere Oberfläche) nicht genau auf 100 nm Länge beschränkt sind, sondern je nach Material und Effekt noch bis zu einer Grösse von mehreren Hundert Nanometern auftreten können. Eine Ausdehnung des Nanogrössenbereichs auf 1 bis 500 nm ist dadurch gerechtfertigt. Die Grössenordnung bezieht sich auf Primärpartikel. Agglomerate mit entsprechenden Primärpartikeln sind damit ausdrücklich miteingeschlossen. Kompositmaterialien hingegen, aus denen nur mit erheblichem Energieaufwand ENO herausgelöst werden können, gelten als nanostrukturiert und fallen nicht unter den Begriff ENO im Sinne dieser Studie.

Als Grundlage für die Einordnung dienen die Sicherheitsdatenblätter (SDB), welche zwingend die entsprechenden Informationen enthalten müssten. Allerdings gibt es bis anhin keine Deklarationspflicht der Grösse der Inhaltsstoffe. Die Angabe der chemischen Verbindung ist ausreichend. Somit erhalten weiterverarbeitende Betriebe keine Information darüber, ob das Produkt nanoskalige Substanzen enthält. In vielen Fällen erreicht der «Nano-inhaltsstoff» nicht einmal die nötige Schwellenkonzentration von 1 %, um in der Liste der Inhaltsstoffe zu erscheinen. Eine klare Deklarationspflicht der Grösse von nanoskaligen Substanzen in SDB sollte deshalb vorgeschrieben werden.

1.4 Fragestellung und Vorgehen

Im Zentrum dieser Arbeit steht die Einschätzung der Human- und Ökotoxizität von ENO bei einem Störfall im Vergleich zu herkömmlichen Chemikalien.

Es soll geklärt werden, ob zur Bestimmung der Mengenschwellen der in der StFV verwendete massenbasierte Ansatz sich auch für ENO anwenden lässt und welche Störfallszenarien bei human- und ökotoxischen ENO zu berücksichtigen sind. Zur Beantwortung dieser Fragen wurde einerseits eine umfassende Literaturstudie zur Toxizität und Ökotoxizität durchgeführt; andererseits dienten Firmenbesuche bei Unternehmen, die ENO produzieren bzw. verwenden, als Basis zur Erarbeitung der Störfallszenarien. Generische Expositionsabschätzungen lieferten Angaben zur Verteilung von ENO in der Umwelt nach einem Störfall.

Fragestellung

Es ist offensichtlich, dass eine Analyse von sämtlichen synthetisch hergestellten, nanoskaligen Objekten weder möglich noch sinnvoll ist. Der vorliegende Bericht stützt sich daher auf die folgenden vier ausgewählten Stoffe, die einerseits weitverbreitet sind, in grösseren Mengen verwendet bzw. produziert werden und über die andererseits Daten zur (Öko-)Toxizität vorhanden sind (in Klammern ist jeweils die verwendete Abkürzung angegeben):

- > Titandioxid (nano-TiO₂)
- > Zinkoxid (nano-ZnO)
- > Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT)
- > Silber (nano-Ag)

Synthetische Nanomaterialien
(ENO): 4 Beispiele

Der Bericht soll durch die Einschätzung der Human- und Ökotoxizität von ENO die Grundlage für eine entsprechende Regelung im Rahmen der StFV^[1] liefern.

1.5 Anwendungsbereiche der untersuchten synthetischen Nanomaterialien

Wie bereits erwähnt, gehören die ausgewählten ENO zu den sehr häufig verwendeten und daher auch in grösseren Mengen produzierten Nanomaterialien. Im Vergleich zu den entsprechenden herkömmlichen Materialien sind die Mengen jedoch immer noch sehr klein. So wurden 2009 weltweit 4,68 Mio. Tonnen Titandioxid produziert, das Produktionsvolumen von nano-TiO₂ betrug allerdings weniger als 1 % dieser Menge. Wie dieses Beispiel zeigt, ist der Nanoanteil an der Gesamtproduktionsmenge relativ klein. Dies trifft auch für Silber, Zinkoxid und CNT zu, wobei die Weltjahresproduktionsmenge der CNT bei geschätzten 100 bis 200 Tonnen, je nach Quelle aber auch bei mehreren 1000 Tonnen liegt^[18].

Herkömmliches TiO₂ wird vielseitig eingesetzt und insbesondere als Weisspigment für Farben verwendet. Grundsätzlich ist TiO₂ schwer löslich und chemisch inert. Es kommt in drei verschiedenen Kristallstrukturen vor: Anatas, Rutil und Brookit, wobei Brookit wirtschaftlich nicht relevant ist. Die Einsatzgebiete von Anatas und Rutil unterscheiden sich entsprechend ihrer unterschiedlichen Eigenschaften: Nano-TiO₂ der

Kristallstruktur Anatas ist photokatalytisch aktiv und wird entsprechend in bzw. auf anorganischen Matrizen mit (selbst-)reinigenden Eigenschaften eingesetzt, während (beschichtetes) Rutil-nano-TiO₂ in (organischen) Bindemitteln als Pigment und UV-Absorber verwendet wird. Das bekannteste Beispiel dafür sind Sonnencremes. Nano-TiO₂ ist aufgrund der vielfältigen Einsatzmöglichkeiten als UV-Absorber und Photokatalysator das meist untersuchte ENO. Obwohl auch herkömmliche TiO₂-Pigmente in Farben einen gewissen Anteil an nanoskaligen TiO₂-Partikeln enthalten, sind bisher keine negativen Auswirkungen bekannt.

Ähnlich wie das Titandioxid hat das Zinkoxid ein sehr breites, vielfältiges Anwendungsspektrum: von der Technik über die Kosmetik bis hin zur Pharmazie. Bei der Gummierstellung, im Zement aber auch in Wand- und Künstlerfarben kommt Zinkoxid zum Einsatz. In Kosmetika hat es UV-absorbierende Eigenschaften, und in vielen Medizinprodukten (Salben, Pasten, Wundbehandlung) wirkt es sich positiv auf das Immunsystem und die Regeneration der Haut aus. Der UV-schützende Effekt jedoch ist prinzipiell besser, wenn Nanoteilchen eingesetzt werden. Diese sind z. B. in Textilien, Klarlacken im Holz- und Möbelbereich und darüber hinaus in transparenten Kunststoffen und Kunststofffilmen (Kunststoffgläser) enthalten.

Ganz anders haben die Kohlenstoffnanoröhrchen als eine völlig neue Kohlenstoffvariante eher rein technisch sehr interessante Eigenschaften: Die Röhrchen sind äusserst stabil, was ihre Zugfestigkeit angeht. Eine mehrwandige Kohlenstoffnanoröhre weist eine solche von 63 Gigapascal (GPa) auf, das entspricht etwa dem 50-Fachen von Stahl. Was ihre elektrischen Eigenschaften betrifft, können die Kohlenstoffnanoröhrchen isolierend, halbleitend oder metallisch leitend sein. Je nachdem, wie sie hergestellt werden, lassen sich diese Eigenschaften direkt einstellen. Dadurch sind unterschiedlichste Anwendungen denkbar, beispielsweise Transistoren aus Nanoröhren, Nanoröhrenspeicher, Nanoröhren zur Verbesserung von Kunststoffen oder für die Messtechnik. Im biologisch-medizinischen Bereich finden die CNT derzeit noch keine Anwendung, aber es gibt bereits eine Reihe von Studien dazu.

Silber wurde schon in der Antike gewonnen und wird seither vielfältig eingesetzt. Während die Verwendung von Silber in der Fotoindustrie nach der Entwicklung der digitalen Fotografie erheblich zurückging, ist es im elektronischen Bereich nach wie vor relevant. Neben dem Haupteinsatzgebiet in der Schmuckindustrie ist es ein bekanntes Biozid, das bereits unsere Vorfahren als Desinfektionsmittel oder als Konservierungsmittel von Trinkwasser verwendeten. Als Nanopartikel (kolloidal) wird Silber daher hauptsächlich wegen seiner antibakteriellen Eigenschaften genutzt und seit hundert Jahren z. B. im privaten Schwimmbadbereich als Algizid/Biozid gebraucht, gewinnt aber unter anderem in der Textilindustrie und in der Medizin vermehrt an Bedeutung.

2 > Toxizität und Ökotoxizität von Engineered Nano-Objects (ENO)

2.1 Vergleich Mikropartikel versus ENO

In verschiedenen Studien wird darauf hingewiesen, dass die Partikelgrösse (nano bzw. mikro) die Aufnahme und Verteilung im Organismus sowie die Toxizität massgeblich mitbestimmt. Partikel mit einem Durchmesser bis zu 2,5 Mikrometer (μm) können bis in die tiefen Regionen der Lunge gelangen, wo die Luft-Blut-Barriere nur wenige Mikrometer dick ist. In Tierversuchen wurde gezeigt, dass nanoskalige Partikel, verabreicht in hohen Dosen, durchaus in der Lage sind, diese Barriere zu überwinden, und ins Blut gelangen können^[32]. Die Menge an Nanopartikeln, die die Barriere überwinden, ist im Vergleich zur verabreichten Dosis gering und von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der ENO abhängig. Dennoch, die ENO haben das Potenzial, Barrieren besser zu überwinden und dadurch Gewebe und Zellen zu erreichen, die bei einer Exposition gegenüber grösseren Partikeln nicht betroffen wären. Allein dadurch können schon unterschiedliche Reaktionen der Gewebe erwartet werden.

Vergleich Mikropartikel –
Nanopartikel

Eine Studie von Gaiser et al.^[19] erhob die Mortalitätsraten von Daphnien in der Umgebung von nano-Ag im Vergleich zu mikro-Ag und fand eine deutlich höhere akute Toxizität für nano-Ag als für mikro-Ag, obschon sowohl die Nano- als auch die Mikropartikel aggregiert mit einem vergleichbaren Sekundärpartikeldurchmesser vorlagen. In einer Studie von Zhu et al.^[20] waren die nano-TiO₂-Partikel rund achtmal toxischer als die Mikropartikel. Die Resultate wurden von Xiong et al.^[21] bestätigt. Obwohl die Partikelgrösse der Aggregate von nano-TiO₂ mit denjenigen der Mikropartikel vergleichbar waren, liess sich für die Mikropartikel selbst bei hohen Konzentrationen keine Toxizität feststellen, während für die primär nanoskaligen Partikel eine Dosis-Wirkungsbeziehung aufgezeigt werden konnte. Hingegen ergab dieselbe Studie eine vergleichbare Toxizität von nano-ZnO und mikro-ZnO^[21]. Weitere Autoren massen ebenfalls keinen signifikanten Unterschied in der Toxizität von nano- und mikro-ZnO^[20,22,23]. Andere Resultate finden sich bei Ma et al.^[24] für die Phototoxizität von ZnO. Die Studie ergab eine viel höhere Toxizität von nano-ZnO. Eine weitere Studie hält fest, dass nanoskalige Metalle einfacher Ionen freisetzen als Mikropartikel^[25].

Trotz teilweise widersprüchlicher Ergebnisse ist deshalb davon auszugehen, dass ENO eine höhere Toxizität aufweisen können als grössere Partikel mit identischer chemischer Zusammensetzung. Selbst innerhalb der ENO ist bei Partikeln unterschiedlicher Grösse eine andere Toxizität möglich. Besonders deutlich ist dieser Unterschied bei eingeatmeten CNT. Während Fasern bis 5 μm Länge problemlos von körpereigenen Abwehrzellen (Makrophagen) beseitigt werden können, führen grössere Fasern durch mechanische Reizung des Lungenepithels zu Zellwucherungen. Dieses Phänomen wird als Faserparadigma bezeichnet. Allerdings konnte bislang weder bei den CNT noch bei

Asbest gezeigt werden, dass auch eine Einmaldosierung diesen Effekt erzeugt. Bei nano-TiO₂-exponierten Algen ergab der Vergleich verschiedener Partikelgrößen bezüglich ihrer (Photo-)Toxizität eine kritische Primärpartikelgröße von 4 bis 30 nm^[26].

2.2 Vergleich Ionen versus ENO

Für lösliche ENO ist ein Vergleich der Toxizität des ENO mit der Toxizität der entsprechenden Ionen wichtig. Dabei gilt es zu beachten, dass z. B. alle Präparationen von Nanosilber bereits Kontaminationen von Silberionen enthalten, da sich dies methodisch nicht vermeiden lässt. Wichtig ist, dass dieser Anteil in den Studien quantifiziert und in die Beurteilung mit einbezogen wird. Gaiser et al.^[19] ermittelten die Toxizität von nano-Ag mit einer Löslichkeit unter 1 %. Aufgrund der akuten Toxizität dieser kaum löslichen Partikel folgern die Autoren, dass Auflösung nicht der einzige Erklärungsansatz für die Toxizität von nano-Ag sein kann. Die Resultate einer Studie mit Bakterien stützen dieses Fazit^[27]. Ähnliche Resultate finden sich für das ebenfalls lösliche ZnO in den Studien von Poynton et al.^[28], Yu et al.^[22], Ji^[29] und Ma et al.^[24]. Diese zeigen, dass nur ein Teil der ENO in ionisches Zn²⁺ übergeht und dieser Teil die Toxizität von nano-ZnO nicht vollständig erklären kann. Diese Resultate wurden sowohl bei Algen^[29] und Invertebraten (*Daphnia Magna*)^[28] als auch bei Fischen (Zebrafisch^[22]) gefunden. Vergleichende Experimente von Ji et al.^[29] ergaben, dass die Toxizität von Zn²⁺ zu nano-ZnO zu mikro-ZnO abnahm bei einer Konzentration unter 50 mg/l; dass jedoch bei höheren Konzentrationen die Toxizität von nano-ZnO grösser war als diejenige von Zinkionen. Dabei konnten Verdunklungseffekte ausgeschlossen werden. Eine Erklärungsmöglichkeit sind Anlagerungen von Nanopartikeln an die Zelloberflächen. Auch in der Studie von Ma et al.^[24] zur Phototoxizität von ZnO spielte das Auflösen der Partikel eine untergeordnete Rolle. Zu einem anderen Ergebnis kommt die Studie von Xiong et al.^[21], welche keine Unterschiede in der Toxizität von nano-ZnO und Zn²⁺ feststellte. Gefestigte Erklärungsansätze für die unterschiedlichen Toxizitätsmechanismen von nano-ZnO zu ionischem Zink sind noch ausstehend. Eine kürzlich veröffentlichte Studie von Shaw & Handy^[30] macht jedoch auf den fundamentalen Unterschied in der Bioverfügbarkeit und den Aufnahmemechanismen von gelösten Metallionen und partikulären Metallen aufmerksam, wobei dies auch für menschliche Zellen gilt und schon früher beschrieben wurde^[31]. Verteilung und Ausscheidungswege von Nanometallen sind noch weitgehend unbekannt. Obwohl Nanometalle Ionen freisetzen können, sei ihre akute Toxizität nicht immer vollständig durch die Toxizität des Metalls in gelöster Form^[30] erklärbar. Allerdings lassen sich unterschiedliche Effekte von ENO zum entsprechenden Metall in ionischer Form auch auf die unterschiedliche Verteilung in Geweben zurückführen. Nanopartikuläre Metalle können in Zellen/Geweben akkumulieren, die für Ionen nicht zugänglich sind, und somit als sogenannte Nanotrojaner zu lokal massiv erhöhten Konzentrationen mit den entsprechenden Effekten führen. Eine gesonderte Behandlung der ENO ist unter diesen Voraussetzungen – auch im Hinblick auf das Vorsorgeprinzip – angebracht. Dennoch sind weitere Studien nötig, um eine genügend breit abgestützte Aussage treffen zu können.

Vergleich Nanopartikel –
ionisch gelöst

«Nanotrojaner»

2.3 Modifizierung und Funktionalisierung von ENO

ENO können mit fremden Elementen dotiert werden, um gewisse Eigenschaften zu erreichen. Beispielsweise ist eine Anreicherung von nano-TiO₂ mit Stickstoff, Bor oder anderen Elementen möglich, um das Lichtabsorptionsspektrum zu vergrössern. Dabei wird das ursprüngliche Partikel mit Fremdelementen versetzt, wodurch eine andere chemische Zusammensetzung entsteht als bei einem nicht dotierten nano-TiO₂. ENO lassen sich aber auch auf der Oberfläche mit verschiedenen organischen oder anorganischen Verbindungen funktionalisieren. Diese Beschichtungen sind unter gewissen Umständen (wenn z.B. organische Beschichtungen abgebaut werden) reversibel. Ausschlaggebend für die Bezeichnung des Partikels ist deshalb der Partikelkern. Trotzdem haben auch diese Beschichtungen einen entscheidenden Einfluss auf das Verhalten bzw. die Eigenschaften des entsprechenden ENO. Mittels Beschichtung mit SiO₂ oder Aluminiumoxid (Bildung sogenannter core-shell-Partikel) kann zum Beispiel verhindert werden, dass nano-TiO₂ photokatalytisch aktiv wird. Der häufigste Grund für die Funktionalisierung von ENO ist das Verhindern der Agglomeration. Ohne entsprechende Beschichtung tendieren ENO dazu, zu grösseren Partikeln zu agglomerieren. Es ist deshalb schwierig, nicht funktionalisierte ENO in Suspension zu bringen. In der Medizin können ENO durch Funktionalisieren wasser- oder fettlöslicher gemacht werden und so die Verteilung im Körper und die Ausscheidung beeinflussen. Entsprechend sind bei unterschiedlich funktionalisierten ENO auch verschiedene (Öko-)Toxizitäten möglich. Problematisch ist, dass in Produkten meist modifizierte ENO verwendet, in (Öko-)Toxizitätsstudien vorwiegend jedoch unmodifizierte ENO getestet werden.

2.4 Humantoxizität

Aufgrund der Kleinheit und der grossen spezifischen Oberfläche der ENO unterscheidet sich deren Schädlichkeit im Vergleich zu grösseren Partikeln hinsichtlich (a) der Aufnahmepfade und (b) der Toxizität. Die Hauptaufnahmewege für ENO in unseren Körper sind Inhalation und orale Aufnahme, während die Haut nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die gesunde Haut stellt grundsätzlich eine effiziente Barriere dar im Gegensatz zur Lunge, die die empfindlichste Eintrittspforte für ENO ist. Entsprechend bilden pulverförmige ENO ein grösseres Risiko für eine akute Toxizität. Noch wenige Studien wurden zur chronischen Toxizität durchgeführt. Eine kanzerogene, mutagene oder reproduktionstoxische Wirkung von ENO – speziell der im industriellen Massstab hergestellten nano-TiO₂, nano-ZnO, nano-Ag oder CNT – kann daher zum jetzigen Zeitpunkt nicht generell bestätigt oder verworfen werden.

Humantoxizität

2.4.1 Nano-TiO₂

Tierversuche zeigten, dass inhaliertes nano-TiO₂ die tiefsten Regionen der Lungen, die Alveolen, zu erreichen vermag. Dort werden die ENO grösstenteils von Fresszellen (Makrophagen) aufgenommen. Es gibt aber Hinweise darauf, dass ein kleiner Anteil der verabreichten nano-TiO₂ die Gewebearriere überwindet, dadurch in den Blutstrom

Nano-TiO₂

gelangt und im ganzen Körper verteilt wird^[32,33]. Exponiertes Lungengewebe oder Lungenzellen zeigen nur nach sehr hohen Dosen ($\geq 10 \text{ mg/m}^3$) geringfügige Stressanzeichen wie Entzündungen^[34], jedoch keine gentoxischen Effekte^[35]. Die Humantoxizität von nano-TiO₂ kann somit als tief eingestuft werden.

«Overload»-Studien und Studien, die eine weit höhere als die bei einem Störfall maximal freigesetzte Menge beinhalteten, wurden nicht berücksichtigt, da die beobachteten Effekte nicht mehr auf Stoff- oder Grössenabhängigkeiten bezogen werden können. Diese Overload-Situation ist bereits in den frühen 1990er-Jahren definiert worden, als für die Rattenlunge eine Gesamtmenge von 3 mg einer einmalig verabreichten Partikel- oder Staubdosis als Überladung der Lunge bestimmt werden konnte^[36]. Dabei kommt es unabhängig von der verabreichten Substanz zu einer erhöhten Sterblichkeit (u. a. auch durch Ersticken) aufgrund der unrealistisch hohen verabreichten Dosis.

«Overload»-Studien

2.4.2 Nano-ZnO

Nicht modifiziertes ZnO löst sich im wässrigen Milieu des menschlichen Organismus teilweise oder ganz auf, und es werden Zinkionen freigesetzt. Dieser Auflösungsprozess ist partikeltypspezifisch und abhängig von der Zusammensetzung der wässrigen Lösung, in welcher sich die Zinkoxidpartikel befinden. Zink selbst ist ein essenzielles Element (15 mg bzw. 12 mg/Tag empfohlene Dosis für Männer bzw. Frauen); im Speziellen muss das Immunsystem mit Zink versorgt sein, damit es seine Funktion wahrnehmen kann. Hohe Zinkmengen sind jedoch toxisch, deswegen ist eine sorgfältige Abschätzung von nano-ZnO am Arbeitsplatz bzw. in der Anwendung notwendig. Verschiedene In-vitro-Versuche zeigten eine zellschädigende Wirkung in Form von reduzierter Zellvitalität, Entzündungsreaktionen bis hin zu Zelltod auf^[37-39]. In diesen älteren Studien kann der Partikel-versus-Ionen-Effekt nicht eindeutig unterschieden werden. Erst Buerki-Thurnherr et al.^[40] lieferten die experimentelle Grundlage, um einen nano-ZnO-Effekt auszuschliessen, zumindest für die getesteten nano-ZnO-Partikel^[39,41].

Nano-ZnO

Eine akute Wirkung besitzt Zink, wenn es als Zinkoxidrauch eingeatmet wird, wie dies etwa bei Schweissarbeiten beobachtet wurde. Obwohl sich in solchen Fällen selten eine Aufnahme in das Blut zeigte, sind die lokalen Konzentrationen in der Lunge ausreichend, um über entzündliche Mediatoren systemische Wirkungen auszulösen^[42-44]. Dies könnte sich auch bei einem Störfall und in der weiteren Verbreitung von ZnO-Nanopartikeln bemerkbar machen. Dazu müssten die Konzentrationen aber sehr deutlich über 50 mg/m^3 steigen, da im Probandenversuch bis 33 mg/m^3 keine schwerwiegenden Folgen zu beobachten waren^[45].

2.4.3 CNT

CNT haben eine grosse Aufmerksamkeit auf sich gezogen, nicht nur wegen ihrer aussergewöhnlichen Materialeigenschaften, sondern auch wegen ihres nadelförmigen Aussehens ähnlich dem Asbest. In den letzten 10 Jahren wurden mehr als 550 Artikel über die möglichen schädlichen Wirkungen publiziert^[46], dennoch ist die Diskussion

Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT)

bezüglich der Wirkungsweise sehr kontrovers. CNT sind im Grunde genommen eine Stoffklasse mit vielen unterschiedlichen Typen und je nach Herstellungsprozess mit unterschiedlichen metallischen Katalysatoren wie Ni, Co, Fe oder Y versehen, welche einen Vergleich der Studien praktisch verunmöglichen. Abgesehen von den Wirkungen der Verunreinigungen^[47] hat auch der Agglomerationsstatus der Röhren einen starken Einfluss auf die Zellvitalität, denn je höher der Agglomerationsgrad, desto toxischer wurden die CNT im Zellversuch^[48].

Über die Jahre und basierend auf den Arbeiten von Donaldson et al.^[49,50] hat sich das Faserparadigma etabliert. Dies besagt, dass nur lange (>20 µm) und steife CNT, welche durch den natürlichen Reinigungsprozess nicht aus der Lunge zu entfernen sind, ähnlich dem Asbest, Pleuramesotheliome des Brustfells induzieren können. Daraus lässt sich auch ableiten, dass kurze und verknäuelte CNT kaum einen bis keinen Gewebeschaden auslösen werden. Allerdings gibt es auch CNT in funktionalisierter Form. Durch chemische Modifikationen können funktionelle Gruppen kovalent an die Graphenstruktur gebunden werden und somit je nach ausgewählten Gruppen die ursprüngliche Hydrophobizität der Röhren in Richtung Hydrophilie verändern. Die damit leichter wasserlöslichen CNT werden durch diese Veränderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften im Vergleich zu den nicht funktionalisierten CNT deutlich weniger toxisch, wenn ihnen das Faserparadigma zugrunde gelegt wird. Je nach Modifikation (siehe Kapitel 2.3) sind Entwicklungen im Gange, CNT für diagnostische oder therapeutische Zwecke einzusetzen^[51].

Nach Inhalation resp. Instillation¹ von CNT in die Lunge von Versuchstieren konnte zwar eine erhöhte Entzündung und Granulombildung festgestellt werden^[52,53], eine abschliessende Beurteilung über die biologische Wirkung von CNT im Allgemeinen ist aber dennoch nicht möglich. Dazu sind zum einen die CNT zu unterschiedlich und zum anderen die Ergebnisse der bisherigen Studien zu uneinheitlich.

2.4.4 Nano-Ag

Im Gegensatz zu Mikroorganismen wirkt Silber für Menschen und Säugetiere erst in grösseren Mengen giftig (LD₅₀ 500–5000 mg/kg^[54]). Nanoskaliges Silber wird vermehrt als Antibiotikaersatz verwendet. Durch die Nanoformulierung lässt sich die Freigabe von Silberionen besser einstellen und folglich eine bestmögliche Wirkung bei geringstem Materialaufwand erzielen^[55]. Mit der zunehmenden Verwendung von Nano-Ag werden auch öfter nanotoxikologische Studien durchgeführt. Es gibt Hinweise darauf, dass sich Nano-Ag nach Inhalation im ganzen Organismus wiederfindet^[56]. Zellversuche mit hohen Dosen von nano-Ag haben gezeigt, dass die Mitochondrienaktivität beeinträchtigt wird^[57,58] oder eine DNA-Schädigung auftreten kann^[59]. Inwiefern es sich um einen Nano- oder einen Ag-Ionen-Effekt handelt, ist noch nicht klar und Gegenstand der aktuellen Forschung.

Nanosilber

¹ Instillation ist eine Methode, wonach über einen Tubus oder eine Kanüle eine bestimmte Dosis eines Materials direkt in die Lunge bzw. an eine speziell definierte Stelle der Lunge appliziert wird. Diese Methode ist sehr einfach (verglichen mit der Inhalation) und kostengünstig, hat aber eine Reihe von entscheidenden Nachteilen, z. B. die Überdosierung an der behandelten Stelle, während die anderen Teile der Lunge unbehandelt bleiben.

2.4.5 Vergleich der Humantoxizität von ENO mit den entsprechenden Mikropartikeln

In der Störfallverordnung sind im Bereich Giftigkeit die folgenden Kriterien zur Ermittlung der Mengenschwellen vorgegeben^[1]:

- > EU-Klassierung
- > Akute Toxizität oral, dermal und inhalativ
- > SDR-Klassierung

Der Vergleich von herkömmlichen Chemikalien (z. B. Mikropartikel/Stäube) mit ENO anhand dieser Kriterien beschränkt sich auf das Kriterium «akute Toxizität», da ENO über keine eigene EU- bzw. SDR-Klassierung verfügen. Tabelle 1 fasst das Gefährdungspotenzial durch ENO im Vergleich zu herkömmlichen Materialien zusammen.

Mikro versus Nano

Tab. 1 > Gefährdungspotenzial von ENO im Vergleich zu herkömmlichen Materialien (Mikropartikel)

ENO	Gefährdungspotenzial			Statements/Bemerkungen
	Akut toxisch	Langzeitfolgen	Unterschied Mikro–Nano	
TiO ₂	sehr gering	gering	1–10	Obwohl Titandioxid in Klasse 3 der krebserzeugenden Materialien eingeordnet wurde (aufgrund einer schlechten Tierversuchsstudie), ist die generelle Toxizität gering, wie aktuelle Studien mehrfach gezeigt haben. Es besteht zwar ein Unterschied in der Wirkung von grossen und kleinen Partikeln, dies ist aber für ein Ausbreitungsszenario bei einem Störfall von marginaler Bedeutung.
ZnO	ja; Konzentrationen ab ca. 5 mg/m ³ Luft ⇒ Zinkfieber	gering	eher gering	Die Verabreichung von feinen oder nanoskaligen ZnO-Partikeln in die Lunge von Mäusen oder Ratten verursacht eine starke, jedoch vorübergehende Entzündungsreaktion. Interessanterweise war sowohl die Stärke als auch der Verlauf dieser Reaktion praktisch identisch für feines oder nanoskaliges ZnO. Akute Folge einer Zinkstaubinhalation ist Zinkfieber; allerdings müssen für schwerwiegende Folgen (Todesfälle) die Konzentrationen sehr weit über die 5 mg/m ³ hinausgehen.
CNT	eher gering	hoch	–	Abhängig von der Art der CNT (physikalisch-chemische Eigenschaften, z. B. einwandig/mehrwandig, lang/kurz u. a. m.) müssen Langzeitfolgen ähnlich der Asbestwirkung berücksichtigt werden (Mesotheliom?), wenn die Bedingungen wie für «WHO-Fasern» (Länge > 5 µm, Durchmesser < 3 µm und ein Längendurchmesser Verhältnis von mehr als 3:1) gegeben sind.
Silber	eher gering	gering	eher gering	Silber wird seit vielen Jahrzehnten auch als Nanopartikel (kolloidales Silber) eingesetzt. Es gibt keine Anzeichen für eine akute Intoxikation lebensbedrohenden Ausmasses; es sei denn, es käme zu einer Exposition gegenüber ultrahohen Konzentrationen. Da Silbernanopartikel eher in geringen Mengenanteilen in Produkten eingesetzt werden, sind die Produktionsmengen und die transportierten Mengen eher gering, und somit ist die Gefahr eines Störfalls mit schwerwiegenden Folgen durch nano-Ag nicht zu erwarten.

2.5 Ökotoxizität

Die potenzielle Ökotoxizität von Nanomaterialien rückte erst in den letzten Jahren in den Fokus der Forschung. Entsprechend sind pro ENO in der Regel nur wenige Studien vorhanden – oft auch mit widersprüchlichen Ergebnissen, weil standardisierte Untersuchungsmethoden noch weitgehend fehlen. Eine Herausforderung ist, dass die Toxizitätswerte nicht nur substanz- und speziesabhängig sind, sondern auch je nach Funktionalisierung der ENO und Suspendierungsmethode variieren können. Die Experimente von Schwab et al.^[60] zeigen zum Beispiel, dass selbst das Alter einer ENO-Suspension Einfluss auf die Ökotoxizität haben kann. Bekanntermassen spielt auch die Expositionszeit eine signifikante Rolle. Kim et al.^[61] fanden eine siebenmal höhere Sterblichkeit von Daphnien (*D. magna*) bei konstanter nano-TiO₂-Konzentration, wenn die Expositionszeit zehnmal verlängert wurde.

Ökotoxizität

2.5.1 Nano-TiO₂

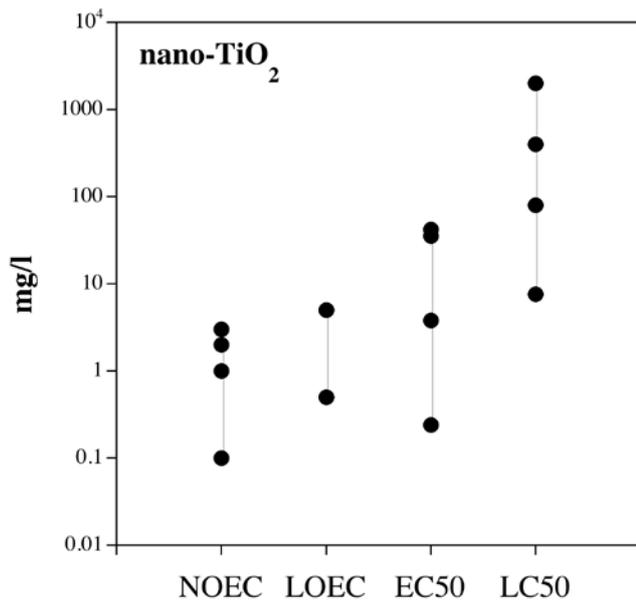
Relevant für die Ökotoxizität des nano-TiO₂ ist insbesondere die photokatalytische Aktivität von TiO₂ in der Kristallstruktur Anatas. Während (unbeschichtete) Anataspartikel bei Licht photokatalytisch aktiv werden und dadurch eine höhere Toxizität aufweisen, sind (beschichtete) Partikel der Rutilform weniger toxisch. In der Studie von Ji et al.^[29] zeigte rutil nano-TiO₂ (ebenso wie SiO₂ und Al₂O₃) keine Toxizität gegenüber Grünalgen (*Chlorella* sp.), während bei Anatas eine EC₃₀ von 30 mg/l beobachtet wurde. Für die in der Kriterienliste der StFV verwendeten Testorganismen (Daphnien und Fische) liegen folgende Werte vor: Hall et al.^[62] untersuchten die Toxizität von nano-TiO₂ bei der Fettkopflritze (*P. promelas*) und ermittelten eine LC₅₀ von 0,5 mg/l. Für den Zebrafisch massen Xiong et al. eine LC₅₀ von 124 mg/l^[21]. Die ermittelte NOEC lag bei 1 mg/l^[63].

Nano-TiO₂

Für die Daphnienart *C. dubia* liegt der LC₅₀-Wert bei 7,6 mg/l^[62] bzw. bei 400 mg/l^[64], für *D. magna* bei 20 000 mg/l^[65] und für *D. pulex* bei 9,2 mg/l^[62]. Der sehr hohe Wert für die nano-TiO₂-Toxizität bei *D. magna* ist erklärbar durch die Testbedingungen (Dunkelheit) während der Studie. Die Toxizität von nano-TiO₂ wird aufgrund seiner photokatalytischen Aktivität massgeblich durch Licht induziert. Je nach Bestrahlungsintensität variiert die Toxizität. Die NOEC-Werte liegen je nach Studie, Expositionsdauer und Testorganismus zwischen 0,1 mg/l^[66] und 1–3 mg/l^[23,63,67,68] resp. bei 20 000 mg/l in der Studie ohne Licht^[65]. Li et al. erhoben für *C. dubia* einen EC₅₀-Wert von 42 mg/l^[69], Zhu et al. 35,3 mg/l^[20] und Dabrunz et al. ermittelten einen Wert zwischen 0,24 mg/l und 3,8 mg/l je nach Expositionsdauer^[70]. Die Studie von Wang et al. zeigt zudem auf, dass kombinierte Effekte verschiedener Stoffe auftreten können^[64]. Die Autoren fanden eine signifikant höhere Toxizität von Arsen (As(V)) in Anwesenheit einer geringen Konzentration von nano-TiO₂^[64]. Abbildung 2 zeigt die Bandbreite der Werte aus den Toxizitätsstudien mit Daphnien.

Abb. 2 > Streubreite verschiedener Toxizitätswerte (LC₅₀, EC₅₀, LOEC, NOEC) von Daphnien

Die Daten wurden in unterschiedlichen Studien mit unterschiedlichen nano-TiO₂-Partikeln und unterschiedlichen Daphnienarten erhoben.



Die Streuung der Daten ist breit. Mögliche Erklärungen dafür sind:

- > Unterschiedliche Daphnienarten
- > Unterschiedliche Expositionsdauer
- > Unterschiedliche nano-TiO₂-Partikel
- > Unterschiedliche Belichtung
- > Weitere Unterschiede in den Untersuchungsbedingungen wie z. B. die Suspensionsmethode, welche zu anderen Agglomeratgrößen führen

Bis auf einzelne Datenpunkte lässt sich in Abbildung 2 ein genereller Anstieg der Werte von NOEC über LOEC und EC₅₀ zu LC₅₀ beobachten. Entsprechend kann man davon ausgehen, dass die Werte die Dosis-Wirkungsbeziehung wiedergeben. Die relativ grosse Streubreite der Daten widerspiegelt die Variabilität der Toxizität aufgrund der oben genannten Faktoren.

2.5.2 Nano-ZnO

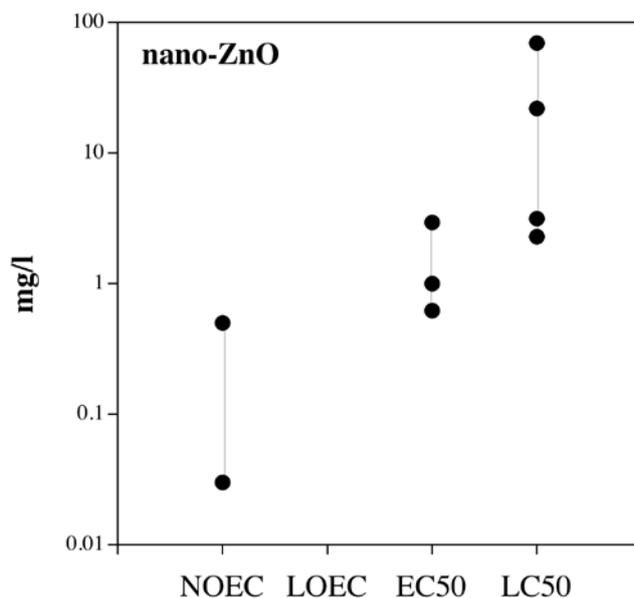
Wie weiter unten auch für Silber beschrieben, ist von Zinkoxid ebenso eine biozide Wirkung bekannt, wobei die Toxizität – ebenfalls vergleichbar mit Silber – mindestens teilweise auf die gelösten Zn²⁺-Ionen zurückzuführen ist. Franklin et al. ermittelten einen LC₅₀-Wert von 0,055 mg/l für Algen (*P. subcapitata*)^[71]; NOEC-Werte verschiedener Algenarten variieren zwischen 0,017 mg/l und 5 mg/l^[29,72,73]. Für Daphnien wurden LC₅₀-Werte zwischen 3,15 mg/l für *T. platyurus*^[74], 22 mg/l für *D. magna*^[28] und 2,3 mg/l^[75] resp. 70 mg/l für *C. elegans*^[24] gemessen. Die verfügbaren EC₅₀-Werte

Nano-ZnO

liegen zwischen 0,622 mg/l^[20], 1 mg/l^[23] und 3,95 mg/l^[74], die NOEC-Werte zwischen 0,03 mg/l und 0,5 mg/l^[65]. Für Zebrafische (*D. rerio*) ergaben Experimente LC₅₀-Werte von 1,8 mg/l^[76], 3,97 mg/l^[22] bzw. 4,9 mg/l^[21]. Abbildung 3 gibt eine Übersicht über die Ökotoxizitätswerte von nano-ZnO für die in der Kriterienliste der StFV verwendeten Daphnien.

Abb. 3 > Übersicht über verschiedene nano-ZnO-Toxizitätswerte (LC₅₀, EC₅₀, NOEC) von Daphnien

Die Daten wurden in unterschiedlichen Studien mit unterschiedlichen nano-ZnO-Partikeln und unterschiedlichen Daphnienarten erhoben.



Die Streuung der Daten ist auf das Verwenden unterschiedlicher Daphnienarten, auf unterschiedliche Expositionsdauer, unterschiedliche nano-ZnO-Quellen sowie auf weitere Unterschiede in den Untersuchungsbedingungen (z. B. Suspendierungsmethode) zurückzuführen. Grundsätzlich ist aus den Daten ein Anstieg der Konzentration von NOEC über EC₅₀ zu LC₅₀ und somit eine Dosis-Wirkungsbeziehung erkennbar.

2.5.3 CNT

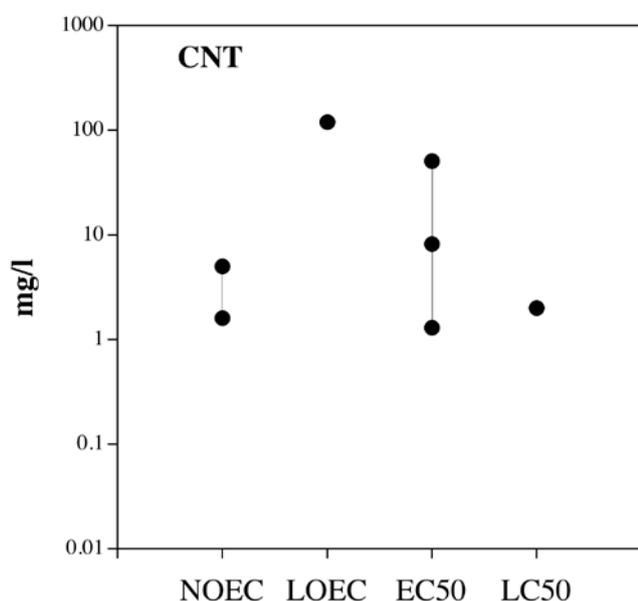
CNT wurden aufgrund ihrer asbestähnlichen Form sehr früh als potenziell toxisch eingestuft und deshalb im Bereich Humantoxikologie intensiv untersucht. Im Bereich Ökotoxikologie existieren hingegen nur wenige Studien. Schwab et al. erforschten die Toxizität von CNT-Suspensionen bei *C. vulgaris* und fanden deutlich unterschiedliche NOEC-Werte, obwohl nur die Art der Suspension variiert wurde^[60]. Die Werte schwankten zwischen 0,042 mg/l in einer frischen Suspension mit feinst verteilten Partikeln und 3 mg/l in einer frischen Suspension mit aggregierten Partikeln^[60]. Einen LC₅₀-Wert massen Edgington et al. bei 2 mg/l für *D. magna*^[77]. Die anderen Studien stellten nur gewisse Effekte (EC₅₀) oder gar keine Effekte (NOEC) fest. Für Daphnien (*D. magna*) wurde eine NOEC von 5 mg/l gemessen^[78], für *A. tenuiremis* lag die

Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT)

NOEC bei 1,6 mg/l^[79]. Die EC₅₀-Werte lagen für *C. dubia* bei 50,9 mg/l^[80] und bei 1,3 mg/l für einwandige CNT bzw. bei 8,7 für mehrwandige CNT^[20]. Für den Zebrafisch (*D. rerio*) stellten Asharani et al. eine NOEC von 40 mg/l fest^[81]. Die LOEC für den Zebrafisch lag in der Studie von Cheng et al. bei 120 mg/l^[82].

Abb. 4 > Streubreite verschiedener Toxizitätswerte (LC₅₀, EC₅₀, LOEC, NOEC) von Daphnien

Die Daten wurden in unterschiedlichen Studien mit unterschiedlichen CNT-Partikeln und unterschiedlichen Daphnienarten erhoben.



Aufgrund des Mangels an Studien kann bislang keine generelle Dosis-Wirkungsbeziehung für CNT hergestellt werden. Allerdings ermittelten Zhu et al. in einer Studie eine Dosis-Wirkungskurve für spezifische einwandige und zweiwandige CNT [20].

2.5.4 Nano-Ag

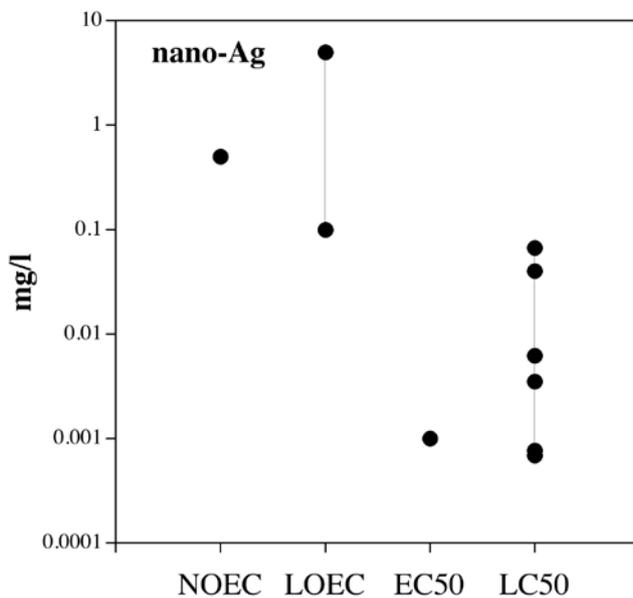
Im Vergleich zur Humantoxizität ist Silber für einige Organismen sehr viel toxischer. Dies gilt auch für Nano-silber. Dessen Ökotoxizität zeigt sich in Studien mit Daphnien. Für *C. dubia* wurden LC₅₀-Werte zwischen 0,00069 mg/l und 0,067 mg/l gemessen^[83,84]. Im ähnlichen Bereich liegen die LC₅₀-Werte für *D. pulex* (0,04 mg/l^[83]) und *D. magna* (0,003 mg/l^[85]). Die NOEC ist gemäss Zhao et al. für *D. magna* bei 0,5 mg/l^[86]. Allerdings fanden Kim et al. bereits bei 0,001 mg/l einen Effekt bei 50 % der Daphnien^[87]. Die LOEC-Werte für *C. elegans* liegen zwischen 0,1 und 5 mg/l^[88, 89]. Die Studien zur ENO-Toxizität bei Fischen ermittelten LC₅₀-Werte zwischen 0,025 mg/l^[90], 0,084^[91] und 7,07 mg/l^[83] für *D. rerio*, für *P. promelas* 1,25–10,6 mg/l, je nachdem, ob die Partikel durch Rühren oder mit Ultraschall in Suspension gebracht wurden^[92], und für *O. latipes* 0,028 mg/l^[87]. Allerdings ist zu erwähnen, dass sämtliche nano-Ag-Suspensionen auch einen Anteil an gelösten Silberionen enthalten. Dieser

Nanosilber

kann zwischen <1 % und >40 % variieren und dadurch die Toxizität massgeblich mitbestimmen. Abbildung 5 fasst die Ergebnisse verschiedener Studien zur Daphnientoxizität von nano-Ag zusammen.

Abb. 5 > Übersicht über die Daphnientoxizität von nano-Ag

Die Daten wurden in unterschiedlichen Studien mit unterschiedlichen nano-Ag-Partikeln (verschiedene Löslichkeit) und unterschiedlichen Daphnienarten erhoben.



Auch für nano-Ag kann zurzeit keine Dosis-Wirkungsbeziehung abgeleitet werden. Weitere Studien sind nötig, um eine fundierte Aussage machen zu können.

2.5.5 Vergleich der Ökotoxizität von ENO mit den entsprechenden Mikropartikeln

Die StFV^[1] sieht als Kriterien zur Beurteilung der Ökotoxizität den EC₅₀-Wert für Daphnien (Schwimmunfähigkeit nach einem Tag) und den LC₅₀ für Fische (nach 2–4 Tagen) vor. Die einzige Mengenschwelle im Bereich Ökotoxikologie liegt bei 2 Tonnen für einen EC₅₀ (Daphnien) oder einen LC₅₀ (Fische) von ≤ 10 mg/l.

Die folgenden Tabellen 2 und 3 vergleichen den Grenzwert in der StFV^[1] mit den Ökotoxizitätswerten von ausgesuchten Beispielen in Nano- bzw. Bulkform für die zwei Beurteilungskriterien aus der StFV. Die Werte für die Mikropartikel stammen aus Sicherheitsdatenblättern (SDB) von kommerziell erhältlichen Produkten. Bei ZnO differierten die Angaben in den SDB für den EC₅₀ von herkömmlichem ZnO bei Daphnien zwischen 0,17 mg/l^[93] und > 1000 mg/l^[94,95]. Daher wurde der Wert aus der Studie von Wiench et al.^[23] als Vergleich verwendet. Publierte Werte für gelöstes Zn befinden sich in der gleichen Grössenordnung^[96,97]. Für CNT ist kein Vergleich möglich.

Mikro versus Nano

Eine zentrale Rolle für die Abschätzung der Toxizität der ENO im Vergleich zu Mikropartikeln spielt deren Löslichkeit. Nanopartikel von leicht löslichen Verbindungen wie Zinkoxid oder Kupferoxid sowie Metalle, welche nach einer Oxidation gelöste Ionen bilden (Ag, Cu), lösen sich aufgrund der Kleinheit und der damit verbundenen erhöhten Oberfläche rasch auf (abhängig von allfälligen Oberflächenbeschichtungen). Ihre Toxizität ist demnach vergleichbar mit derjenigen der entsprechenden Metallionen (Ag^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+}). Wichtigster Unterschied ist, dass ENO in Zellen bzw. Geweben akkumulieren und lokal zu massiv erhöhten Konzentrationen der entsprechenden Metallionen führen können, während die gut wasserlöslichen Ionen gleichmässiger verteilt bzw. ausgeschieden werden.

Tab. 2 > EC₅₀-Werte (mg/l) von Daphnien für verschiedene ENO im Vergleich Nanoform versus Mikroform

EC ₅₀ Daphnien [mg/l]	ENO (tiefster gemessener Wert)	Grössere Partikel bzw. gelöste Ionen gleicher chemischer Zusammensetzung ¹	Gerundetes Verhältnis Nano:Mikro ¹
Ag	0,001 [87]	0,001 [97] 5	1:1
CNT	1,8 [20] 2	–	–
TiO ₂	0,24 [70] 3	> 3 [94]	1:10 (für die photokatalytisch aktive Form)
ZnO	0,62 [20] 4	1,8 [96] 6, 7	1:1

¹ Beim leicht löslichen Silber basiert der Vergleich auf den entsprechenden Metallionen. Der Wert für Mikrosilberpartikel entspricht daher dem EC₅₀ von ionischem Silber.

² Weitere Werte: 50,9 [80]

³ Weitere Werte: 3,8 [70], 35,3 [20], 42 [69]

⁴ Weitere Werte: 1 [23], 3,95 [74]

⁵ Weitere Werte: 0,002 [98]

⁶ Mittelwert des 48h EC₅₀ für gelöstes Zn (Bereich 0,3–3 mg/l)

⁷ Weitere Werte (für mikro-ZnO): 1 [23]

Tab. 3 > LC₅₀-Werte (mg/l) von Fischen für verschiedene ENO im Vergleich Nanoform versus Bulkform

LC ₅₀ Fisch [mg/l]	ENO (tiefster gemessener Wert)	Grössere Partikel bzw. gelöste Ionen gleicher chemischer Zusammensetzung ¹	Gerundetes Verhältnis Nano:Mikro ¹
Ag	0,025 [90] 2	0,003 [97] 5	10:1
CNT	LOEC: 120 [82]	–	–
TiO ₂	124,5 [21] 3	> 100 [99]	1:1
ZnO	1,8 [76] 4	1 [96] 6, 7	1:1

¹ Beim leicht löslichen Silber basiert der Vergleich auf den entsprechenden Metallionen.

Der Wert für Mikrosilberpartikel entspricht daher dem EC₅₀ von ionischem Silber.

² Weitere Werte: 0,028 [87], 1,25–1,36 bzw 9,4–10,6 [100], 7,07 [83]

³ Weiterer Wert: 500 [62]

⁴ Weiterer Wert: 4,92 [21]

⁵ Weitere Werte 0,006 [98]

⁶ Mittelwert des 30d EC₅₀ für gelöstes Zn (Bereich 0,3–1,9 mg/l)

⁷ Weiterer Wert 1,1 [94]

Das einzige kritische ENO der vier analysierten Verbindungen (Ag, CNT, TiO₂, ZnO) ist somit das photokatalytisch aktive (Anatas-)TiO₂ wegen seiner Toxizität gegenüber Daphnien und weiteren Kleinstorganismen. Bei Ag, CNT und ZnO kann aufgrund des heutigen Wissensstands kein signifikanter Unterschied in der Ökotoxizität festgestellt werden.

3 > Freisetzung in die Umwelt

3.1 Störfallpotenzial von ENO

Ein Störfall kann überall auftreten, wo grössere Mengen eines potenziell toxischen Stoffes vorhanden sind. Dies ist sowohl bei der Produktion und Verarbeitung als auch bei der Lagerung oder beim Transport einer Substanz denkbar. Zurzeit sind die in der Schweiz produzierten bzw. umgeschlagenen Mengen von ENO bis auf wenige Ausnahmen noch unter einer Tonne^[101,102]. Eine Zunahme der Produktionsvolumina bzw. Verarbeitungsmengen ist jedoch zu erwarten. Die Studie von Schmid & Riediker^[102] ergab zudem, dass keine grösseren Mengen ENO in der Schweiz produziert werden. Sämtliche Firmen mit signifikantem ENO-Umschlag stammen aus der verarbeitenden Industrie. Beispiele dafür sind der Gebrauch von mehreren Hundert Tonnen nano-CaCO₃ in der Papierproduktion sowie der Einsatz von organischen Pigmenten (rund 100 t) in der Farbindustrie. Diese Beispiele gelten jedoch nicht als ENO im Sinne neuartiger Materialien, sondern werden in herkömmlicher Weise eingesetzt. Insgesamt arbeiten knapp 600 Firmen (Vertrauensintervall: 145–1027) in der Schweiz mit ENO^[101].

Die Störfallszenarien hängen stark von den vorhandenen ENO und anderen Chemikalien sowie von situations- und anlagenspezifischen Faktoren ab. Dazu gehören unter anderem:

- > Form der ENO: suspendiert oder pulverförmig
- > Existenz von leicht entzündlichen oder explosiven Stoffen (z. B. metallische Nanopartikel oder organische Lösungsmittel)
- > Behältermaterial
- > Unfallgefahren auf Transportstrecken (Abb. 6)
- > Sicherheitsmassnahmen

Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass das Störfallpotenzial um einiges höher ist, wenn pulverförmige ENO vorhanden sind, da diese einfacher verbreitet werden können als suspendierte ENO^[103]. Ebenfalls erhöht wird das Störfallpotenzial durch die (ungesicherte) Lagerung von leicht entzündlichen oder explosiven Stoffen in der Umgebung der ENO.

Abb. 6 > Unfallgefahren auf Transportstrecken

Nachdem ein Reifen geplatzt war, kam das Fahrzeug samt Anhänger ins Schleudern, prallte in die mittlere Leitplanke und kippte schliesslich zur Seite, wie die Polizei mitteilte. Das in Säcken abgepackte Zinkoxid fiel dabei auf die Fahrbahn. Da die Ladung als Gefahrgut eingestuft war, rückte die Feuerwehr mit Atemschutzmasken an. Eine Spezialfirma wurde zur Bergung hinzugerufen. Mensch und Umwelt seien nicht gefährdet gewesen, hiess es weiter. Die Autobahn war für mehrere Stunden in beide Richtungen gesperrt. Da es sich um Zinkoxid-Abfall gehandelt hat, ist nicht klar, wie die Zusammensetzung mit Bezug auf die Partikelgrösse war.



Text: «Schwäbische Zeitung»; Foto: Thomas Heckmann

Die Zentrale Melde- und Auswertestelle für Störfälle und Störungen in verfahrenstechnischen Anlagen (ZEMA) des Umweltbundesamts Deutschland^[104] untersuchte 23 Ereignisse, die im Jahr 2008 (ausgewertetes Jahr für die Berichterstattung) als Störfälle bzw. Störungen des ordnungsmässigen Betriebs gemeldet wurden. Störfälle mit Nanomaterialien sind bislang keine bekannt. Als Ausgangspunkt eines Störfalls im Allgemeinen identifizierte die ZEMA vor allem den Verfahrensprozess selbst (11 Ereignisse, 44 %). Weitere kritische Betriebsvorgänge sind Umschlag/Verladung (4 Ereignisse, 16 %), An-/Abfahren (3 Ereignisse, 12 %) sowie Wartung/Reparatur (2 Ereignisse, 8 %). Lagerung, Stilllegung und Förderung werden mit je einem Ereignis (4 %) genannt. Von den restlichen zwei Störfällen ist der verursachende Betriebsvorgang unbekannt. In Betracht zu ziehen ist auch die Gefährdung durch Naturereignisse wie Blitz, Erdbeben oder Überschwemmungen als Auslöser von Störfällen^[105,106].

Die folgenden Freisetzungsszenarien werden als realistische Störfallursachen erachtet:

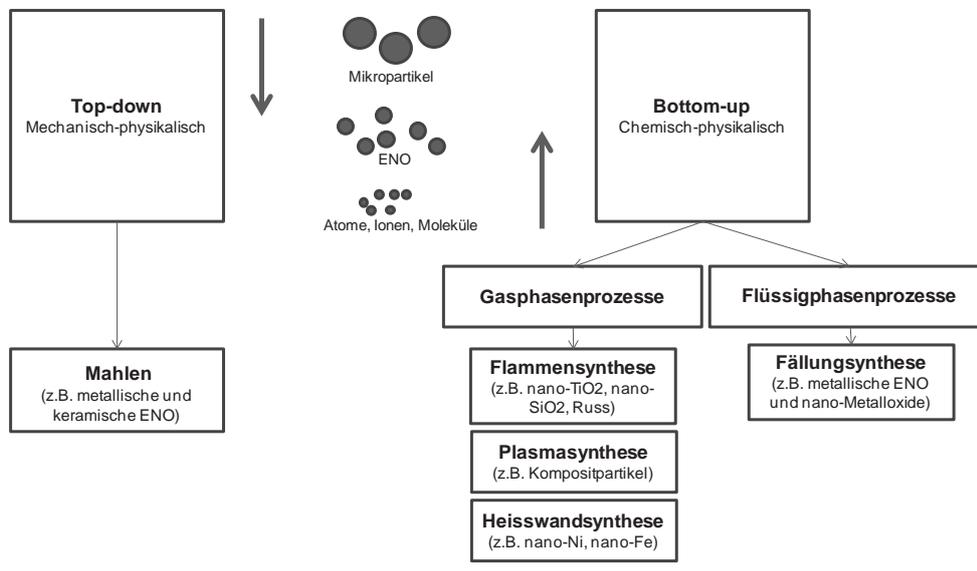
3.1.1 Mögliche Störfallursachen während des Produktionsprozesses

ENO werden in sehr unterschiedlichen Produktionsverfahren hergestellt^[107]. Grundsätzlich unterscheidet man die mechanisch-physikalischen «Top-down»- von den

Störfallursachen beim Produktionsverfahren

chemisch-physikalischen «Bottom-up»-Verfahren (Abb. 7). Im ersten werden die ENO aus grösseren Partikeln durch Mahlen hergestellt, im zweiten entstehen sie aus ausgewählten Atomen, Ionen und/oder Molekülen. Das Mahlverfahren wird für die Herstellung von metallischen oder keramischen ENO mit verhältnismässig breiter Partikelgrössenverteilung gewählt. Chemisch-physikalische Syntheseverfahren bieten den Vorteil, dass Form und Grösse der Partikel relativ gut kontrolliert werden können. Mögliche Verfahren sind hier Fällungsreaktionen (Flüssigphase) sowie Flammen-, Plasma- oder Heisswandsynthesen (Gasphase).

Abb. 7 > Übersicht über die wichtigsten Herstellungsverfahren von ENO



Bei Mahlprozessen ist ein Störfall mit Auswirkungen auf die Bevölkerung praktisch ausgeschlossen, da dieser Prozess in einer Suspension und meist nur mit keramischen Materialien oder Metalloxiden durchgeführt wird, eine Explosion also unwahrscheinlich ist. Im Falle, dass als Suspensionsmittel tatsächlich organische Lösungsmittel eingesetzt werden, findet der Prozess in ex-geschützter Umgebung statt. Allerdings sind die Mengen so klein, dass auch dann keine Gefährdung der Bevölkerung besteht. Hingegen sind bei Gasphasenprozessen eine Verpuffung und bei der Verwendung leicht entzündlicher Lösungsmittel in Flüssigphasenprozessen ein Brand nicht auszuschliessen. Trotzdem ist – sofern die nötigen Sicherheitsmassnahmen getroffen wurden (siehe Kap. 4) – eine Verkettung verschiedener Umstände nötig, dass eine Freisetzung der ENO über das Betriebsareal hinaus möglich wird.

Ein mögliches Szenario ist die Explosion organischer Lösungsmittel in einer Destillationsapparatur. Es kommt zu einem Brand, wobei sämtliche im Brandabschnitt vorhandenen Nanopartikel freigesetzt werden. Je nach Sicherheitsmassnahmen, Lagermengen und situationsspezifischen Gegebenheiten könnten dabei grössere Mengen ENO in die Luft bzw. ins Abwasser (wenn ein Anschluss existiert) gelangen. Zu berücksichtigen ist, dass kohlenstoffbasierte ENO zu einem grossen Teil verbrennen, während metallische oxidiert werden.

3.1.2 Mögliche Störfallursachen während des Transports auf Strasse und Schiene

Transporte von toxischen Substanzen sind mit einem vergleichsweise hohen Risiko verbunden, da einerseits Verkehrsunfälle relativ häufig sind (vgl. Abb. 6) und andererseits leicht entzündliche Flüssigkeiten (Benzin) freigesetzt werden können. Allerdings sind die transportierten Mengen begrenzt (zurzeit höchstens einige hundert Kilo), vor allem weil in der Schweiz noch kaum grössere Mengen ENO hergestellt werden. In welchem Umfang ENO im Rahmen des Gütertransports durch die Schweiz transportiert werden, ist der Autorin und den Autoren nicht bekannt. Obwohl es bislang keine nanospezifische Deklarationspflicht gibt, werden ENO gemäss Auskunft verschiedener Firmen sicherheitshalber als Gefahrgut gekennzeichnet und entsprechend in Gebinden der höchsten Sicherheitsstufe transportiert.

Störfallursachen beim Transport

Ein Transportunfall könnte zum Auslaufen einer Suspension oder gar zu einem Brand führen. Dadurch wäre eine Freisetzung der ENO in die Luft, ins Abwasser oder in nahe Gewässer möglich.

3.1.3 Mögliche Störfallursachen während der Verarbeitung oder Lagerung

Bei der Verarbeitung oder Lagerung von ENO kann es zu einem Brand kommen, wobei ENO sowohl in die Luft (v. a. pulverförmige ENO) als auch in Gewässer (ENO-Suspensionen) freigesetzt werden können. Als Störfallursache kommen interne (technische Störung) und externe Faktoren (Naturereignisse) infrage. Allerdings sind auch die Lagermengen von ENO im Moment noch sehr klein (höchstens einige Hundert Kilo) sowohl bei den produzierenden wie auch bei den verarbeitenden Betrieben. Eine Verpuffung ist bei der Verarbeitung von metallischen Partikeln möglich. Aus diesem Grund werden diese in Suspension oder unter inerter Atmosphäre (N₂) gelagert/verarbeitet.

Störfallursachen bei der Verarbeitung oder Lagerung

3.2 Ausbreitung und Verhalten in der Umwelt

Basierend auf den beschriebenen Szenarien ist eine primäre Freisetzung der ENO in alle drei Umweltkompartimente (Luft, Wasser, Boden) möglich. Zusätzlich ist eine sekundäre Exposition von Boden und Oberflächengewässer durch Sedimentation aus der Luft wahrscheinlich. Ebenfalls in Betracht zu ziehen ist die indirekte Kontamination von Oberflächengewässern durch Ausflüsse aus Abwasserreinigungsanlagen. Die sekundäre Belastung von Grundwasser kann im Falle von ENO vernachlässigt werden, da die Partikelmobilität im Boden gering ist^[108].

Umweltverhalten

Bis anhin sind keine Störfälle mit ENO bekannt. Es gibt daher keine Erfahrungen bezüglich Ausbreitung von ENO in der Umwelt nach einem Störfall. Auch sind bislang keine Modelle verfügbar, welche die Ausbreitung von ENO in der Umwelt auf lokaler Ebene simulieren. Verschiedene Modellierungen und Messungen wurden für Arbeitsplatzsituationen durchgeführt^[109–112]. Eine erste Studie mass und modellierte die Ausbreitung der ENO im Falle einer Störung in einer Labor-Produktionsanlage für die Gasphasensynthese von ENO^[113]. Die Autoren folgern aus den Messungen, dass die

Koagulation der ENO ausser unmittelbar neben der Quelle vernachlässigbar ist^[109,113]. Die Messungen und Berechnungen beschränken sich allerdings auf den Produktionsraum und sind deshalb nicht uneingeschränkt auf Umweltbedingungen oder Störfallszenarien übertragbar.

3.2.1 ENO in der Luft

Bei einem Störfall können pulverförmige ENO relativ einfach in grösseren Mengen in die Luft gelangen. Suspendierte Partikel sind nicht flüchtig und werden somit nur bei einer Explosion bzw. einem Brand durch Verdampfen des Lösungsmittels in die Luft freigesetzt. Der erste Schritt des Eliminationsprozesses ist primär die Agglomeration aufgrund der Brownschen Bewegung. Die Gravitation ist wegen der Kleinheit der Teilchen nicht in erster Linie ausschlaggebend, setzt aber nach erfolgter Agglomeration ein. Agglomerate mit einem Durchmesser von ca. 1 µm haben die längste Verweildauer in der Atmosphäre. Infolge der Agglomeration ist es nicht wahrscheinlich, dass einzelne ENO in der Luft als solche bestehen bleiben^[114].

Ausbreitung in der Luft

Die Konzentration in der Luft ist in erster Linie relevant für die Humanexposition nach einem Störfall. Dabei spielen die vorherrschenden Wetterbedingungen zum Zeitpunkt des Unfalls (Windstärke, Windrichtung, Regen) eine zentrale Rolle. Sie können jedoch für ein generisches Szenario nicht in Betracht gezogen werden. Die folgenden Modellparameter werden im «Technical Guidance Document» (TGD)^[115] für Berechnungen der Lokalexposition ausserhalb des Betriebsgeländes vorgeschlagen:

- > Die Gesamtemissionen verteilen sich radialsymmetrisch um die Quelle (Radius 1 km).
- > Die Höhe der Quelle ist auf 10 m.
- > Die durchschnittliche Distanz von der Quelle bis zur Grenze des Betriebsgeländes beträgt 100 m.
- > Die Konzentration nimmt von der Quelle bis zur Verteilgrenze (1 km) linear ab.

Diese Annahmen für die Berechnung lokaler Konzentrationen von Chemikalien sind sehr allgemein und dienen nicht zur Modellierung eines Störfallszenarios.

3.2.2 ENO in Gewässern

Der Eintrag von ENO in Gewässer nach einem Störfall kann auf drei Arten erfolgen:

Eintrag in Gewässer

1. Direkte Freisetzung in ein Oberflächengewässer durch Entwässerungssysteme entlang von Strassen (bei einem Transportunfall) oder bei unmittelbarer Nähe eines Gewässers zum Ort des Störfalls: Dabei ist davon auszugehen, dass nur ein Teil der Gesamtemission direkt in das Gewässer gelangt. Die Wahrscheinlichkeit für eine direkte Freisetzung in Oberflächengewässer ist bei suspendierten ENO höher. Eine Abschwemmung von pulverförmigen Partikeln durch Regen oder Löschwasser ist indes nicht auszuschliessen.

2. Freisetzung von ENO in das Abwasserreinigungssystem mit indirektem Eintrag in ein Gewässer: Bisherige Studien zeigen, dass unlösliche ENO in Kläranlagen mit einer Effizienz von bis zu 98 %^[117] entfernt werden. Mögliche Prozesse sind Agglomeration und Sedimentation oder im Fall von löslichen ENO Auflösung. Allerdings kann ein zu hoher Eintrag eines bakteriziden ENO (z. B. Silber) die Bakterienpopulation der Kläranlage beeinträchtigen und unter Umständen zum Kippen der Kläranlage führen.
3. Sedimentation aus der Luft: In diesem Fall ist die Eintragsmenge abhängig von der Oberfläche des Gewässers. Aufgrund des kontinuierlichen Sedimentationsprozesses sind Fließgewässer weniger gefährdet als stehende Gewässer.

Beim Eintrag in ein Gewässer werden die ENO verdünnt. Der Verdünnungsfaktor hängt vom Wasserstand bzw. der Gewässergrösse ab und kann Werte zwischen 1 und 100 000 annehmen^[115]. Das TGD^[115] schlägt einen Verdünnungsfaktor von 10 vor, wenn keine genaueren Daten vorliegen. Eine zusätzliche Verdünnung ist durch das Löschwasser möglich.

Noch stärker als die Emission in die Luft ist eine allfällige Gewässerkontamination von lokalen Gegebenheiten abhängig. Die Wahrscheinlichkeit für eine als Störfall einzustufende Verunreinigung eines Gewässers ist entsprechend abhängig von der Nähe des Betriebs bzw. des Verkehrswegs zu einem (grösseren) Gewässer. Diese Tatsache ist bei der Ausmassenschätzung zu berücksichtigen. Als schwere Schädigung gemäss den Beurteilungskriterien I zur StFV^[118] gilt, wenn in einem Wasservolumen von 10^6 m^3 der LC_{50} und/oder der EC_{50} für Fisch bzw. Daphnien überschritten wird. Dieses Volumen entspricht ungefähr einem Gewässer in der Grösse des Katzensees ZH. Bei einem EC_{50} -Daphnien von $1 \mu\text{g/l}$ ^[87] für nano-Ag und einer homogenen Verteilung innerhalb des Wasservolumens könnte bereits eine Freisetzung von 1 kg nano-Ag zu einer entsprechenden Konzentration führen. Allerdings werden dabei relevante Eliminationsprozesse wie die Bildung von stabilem Silbersulfid (Ag_2S) und Silberchlorid (AgCl) vernachlässigt. Des Weiteren ist eine homogene Verteilung in einem stehenden Gewässer je nach Grösse und Jahreszeit aufgrund der temperaturabhängigen Schichtung des Wassers eher unwahrscheinlich. Demnach können lokal massiv höhere Konzentrationen auftreten.

Die Kontamination von Gewässern kann zu einer sekundären Exposition des Menschen durch die Bioakkumulation über Fische als Nahrungsquelle führen. Eine solche langfristige Schädigung wird hier jedoch nicht berücksichtigt.

3.2.3 ENO im Boden

Eine direkte Freisetzung von ENO in den Boden ist nur bei Transportunfällen auf Überlandstrassen und Bahnlinien zu erwarten. Indirekte Freisetzung erfolgt über eine Nass- oder Trockensedimentation aus der Luft. Obwohl die lokale ENO-Konzentration im Boden nach einem Störfall temporär sehr hohe Werte annehmen kann, ist eine nachhaltige Schädigung der Umwelt durch die geringe Partikelmobilität^[108] und die Möglichkeit zur Ex-situ-Bodensanierung praktisch ausgeschlossen. Es werden deshalb keine Ausbreitungsmodelle benötigt.

Eintrag in den Boden

4 > Sicherheitsmassnahmen

Ein besonderes Augenmerk ist auf die Sicherheitsmassnahmen zu legen, weil sie viel zur Störfallvorsorge beitragen können. Dies ist speziell auch in der verarbeitenden Industrie wichtig. Während entsprechende Vorkehrungen bei der Produktion in der Regel Standard sind, kann Unsicherheit im Umgang mit ENO bei der Verarbeitung zu einem erhöhten unabsichtlichen Freisetzungsrisko führen^[8,119,120]. Eine vordringliche Massnahme ist in diesem Zusammenhang die Schulung der Mitarbeitenden. Der sichere Umgang mit ENO erfordert keine weitergehenden Massnahmen als die Handhabung von Pulvern und herkömmlichen Chemikalien.

Bei den im Rahmen dieser Studie besuchten Betrieben konnte festgestellt werden, dass diese die geltenden hohen Sicherheitsstandards einhalten, welche jeweils durch die im Prozess verwendeten Chemikalien (z. B. Lösungsmittel) bestimmt sind. Besonderes Augenmerk muss auf diejenigen Betriebe gelegt werden, die keine Erfahrung im Umgang mit Chemikalien haben, sondern als reine «Nanobetriebe» gegründet worden sind.

Als kritisch zu betrachten sind die verarbeitenden Betriebe, welche keine anderen Informationen über ENO haben als die im Sicherheitsdatenblatt (SDB) angegebenen – und das enthält meistens noch keine nanospezifischen Angaben. Da diese Betriebe aufgrund der hohen Aktivität der ENO aber nur geringe Mengen im Betrieb vorrätig haben, ist die Störfallrelevanz nur selten gegeben.

4.1 Bauliche Massnahmen

Bauliche Massnahmen sind unabdingbar für einen sicheren Umgang mit ENO. Allerdings sind die bereits bekannten Vorkehrungen aus der chemischen Industrie ausreichend. Die Massnahmen sollen sich je nach Aggregatzustand der ENO unterscheiden. In der Produktion, Verarbeitung und Lagerung von suspendierten ENO muss auf ein Rückhaltebecken geachtet werden. Der Raum bzw. die Räume dürfen über keinen Anschluss an die Kanalisation verfügen, oder der Anschluss muss mit einer Rückhaltevorrichtung im Ereignisfall ausgestattet sein (z. B. durch Rückhalteschieber). Bei pulverförmigen ENO sind die Lüftung sowie die Beschaffenheit der Gebäudehülle zentral. Diese entscheiden, ob im Störfall ENO durch ein beschädigtes Dach/Fenster oder durch die Lüftung ins Freie gelangen können. In beiden Fällen stehen ausserdem Brandschutzmassnahmen wie Feuerschutztüren, separate Lagerräume für organische Lösungsmittel und separater Brandabschnitt im Vordergrund.

4.2 Technische Massnahmen

Verschiedene technische Massnahmen können einen Störfall verhindern oder einschränken. Dazu gehören unter anderem Sprinkleranlagen im Lager, druckkontrollierte Anlagen und Lüftungsausschaltung im Störfall. Diese Massnahmen sind jedoch nicht nanospezifisch, sondern gelten der Störfallvorsorge von gut brennbaren Stoffen, welche im gleichen Raum gelagert werden. Wenn diese herkömmlichen Massnahmen konsistent angewendet werden, sind sie auch für ENO wirksam.

Um bei einem Störfall eine Ausbreitung der ENO zu verhindern, sollten diese möglichst suspendiert vorliegen.

4.3 Organisatorische Massnahmen

Einfache, aber wirkungsvolle organisatorische Massnahmen sind die Zutrittsbeschränkung sowie eine fundierte Schulung der Mitarbeitenden. Sämtliche Mitarbeitenden, die mit ENO zu tun haben, müssen entsprechend ausgebildet werden und wo nötig auf probate persönliche Schutzausrüstung zurückgreifen können. Unbefugte dürfen den Raum bzw. die Räume nur mit Bewilligung und in Begleitung eines geschulten Mitarbeiters oder einer geschulten Mitarbeiterin betreten. Im Weiteren ist die zuständige (Betriebs-)Feuerwehr über die ENO und die geeigneten Brandbekämpfungsmassnahmen zu informieren.

5 > Fazit

Die Mengenschwellen und Kriterien in der StFV^[1] basieren auf der Masse eines Stoffes oder einer Zubereitung. Aufgrund der Kleinheit der Teilchen und der damit stark vergrösserten Oberfläche wird der Ansatz der Massenbasis für ENO von verschiedenen Seiten infrage gestellt. Eine Studie von Oberdörster et al.^[121] ergab vergleichbare Toxizitätswerte von herkömmlichen bzw. nanoskaligen Partikeln, wenn die Partikelkonzentration auf die Oberfläche normiert wurde. Der Vergleich der Human- und Ökotoxizität in den Tabellen 1 und 2 der in diesem Bericht untersuchten ENO zeigt jedoch, dass der massenbasierte Ansatz geeignet ist.

Zwingend ist allerdings in jedem Fall, dass die Hersteller von ENO ihren Pflichten zur Erstellung eines Sicherheitsdatenblattes (SDB) nachkommen und auf diesem die notwendigen Angaben zur Einstufung der ENO liefern, damit die nachfolgenden verarbeitenden Betriebe und die Vollzugsbehörden der Kantone die nanospezifische Mengenschwelle ermitteln können.

Die in diesem Bericht untersuchten ENO erhalten aufgrund der Toxizitätsgrenzwerte folgende Mengenschwellen:

- > 2000 kg: ZnO, TiO₂, Ag
- > nicht auf der Liste: CNT

Für CNT muss eine Einschätzung anhand der Kriterien in der StFV^[1] und den auf dem SDB des Inhabers gemachten Angaben zur Toxizität vorgenommen werden.

Aufgrund der zurzeit noch beschränkten Grundlegendaten sind die Aussagen in diesem Bericht als erste Erkenntnisse zu verstehen. Bis standardisierte Tests zur Bestimmung der Toxizität von ENO vorliegen und klar ist, ab wann ENO auf SDB zu deklarieren sind, empfiehlt sich, im Bereich der Störfallvorsorge in regelmässigen Abständen ein Monitoring bezüglich neuer «high production volume ENO» durchzuführen und zu prüfen, ob die in diesem Bericht gemachten Aussagen nach wie vor Gültigkeit haben.

Als allgemeines Fazit sind ENO hinsichtlich ihrer chemischen Reaktivität deutlich weniger kritisch als andere Chemikalien (z. B. Lösungsmittel oder hochaktive Stoffe) und können etwa mit Pigmenten oder anderen Stäuben verglichen werden. Auch die OECD hält in einem aktuellen Bericht fest, dass die akute Toxizität von ENO gemäss einer Mehrheit der Experten nicht im Zentrum der Risikoforschung von ENO steht^[14]. Es ist aber wichtig anzumerken, dass diese Einschätzung nur in Bezug auf Störfälle gilt und nicht für den Arbeitsschutz, das heisst die Exposition innerhalb des Werksgeländes oder die Konsumentenexposition durch die in Produkten enthaltenen ENO.

6 > Ausblick/Handlungsbedarf

Die wichtigste Grundlage für eine Neuregelung von ENO in der StFV ist eine klare Definition, was ein ENO bzw. Nanomaterial ist. Es ist die Aufgabe der Gesetzgebung, eine solche Definition zur Verfügung zu stellen, welche dann von der StFV übernommen werden kann, um die Mengenschwellen im Rahmen der StFV festlegen zu können. Dabei muss diese Definition diversen Anforderungen genügen, ohne zu überregulieren. Beispielsweise sollte klar werden, dass nur Firmen, die mit diskreten Partikeln arbeiten, der (Nano-)Gesetzgebung unterstehen. Sobald die ENO in eine feste Matrix eingebunden sind, ist das Freisetzungsrisiko signifikant reduziert. Auch ist umsichtiges Vorgehen geboten, wenn neue Erkenntnisse dazu führen, dass bis anhin als herkömmlich eingestufte Materialien (z. B. SiO_2 in Zahnpasten) «plötzlich» als ENO klassifiziert werden müssen. Basierend auf dieser Definition sind ENO in SDB auch bei minimalen Beimischungen zu deklarieren. Die SDB sollten möglichst nanospezifische Angaben zur (Öko-)Toxizität enthalten.

Vonseiten der Wissenschaft besteht weiterhin erheblicher Forschungsbedarf hinsichtlich der (Öko-)Toxizität bzw. der Mechanismen der Toxizität von ENO. Dabei müssen den Studien dringend standardisierte Experimentmethoden zugrunde gelegt werden, um die Vergleichbarkeit zu erhöhen. Insbesondere fehlen in vielen Studien zur Nanotoxizität wichtige Informationen zu chemisch-physikalischen Parametern der getesteten Materialien^[122,123]. Dabei wären diese zwingend erforderlich, um verlässliche Aussagen zu einem Material machen zu können.

Dennoch gibt es gerade auch für die in diesem Bericht aufgeführten Materialien eine Vielzahl von Studien mit relevanten Resultaten, die im Grossen und Ganzen keinen spezifischen Handlungsbedarf in der nahen Zukunft für Nanomaterialien erkennen lassen. Die akuten störfallbezogenen Risiken unterscheiden sich nicht von denjenigen herkömmlicher Substanzen, sodass die Regelungen der aktuellen StFV auch diesen Bereich der Nanomaterialien abdecken.

> Literatur

- [1] CH 2008: Verordnung über den Schutz vor Störfällen, 27. Februar 1991.
- [2] Gay B., Bonomi D., Merkofer M., Christen P., Willi C., Merz H. 2008: Handbuch I zur Störfallverordnung.
- [3] CH 2008: Aktionsplan synthetische Nanomaterialien, Bericht des Bundesrates vom 09. April 2008.
- [4] Steinkrauss M., Fierz H., Lerena P., Suter G. 2010: Brand- und Explosionseigenschaften synthetischer Nanomaterialien – Erste Erkenntnisse für die Störfallvorsorge. Herausgegeben vom Bundesamt für Umwelt (BAFU). www.bafu.admin.ch/publikationen/publikation/01539/index.html?lang=de&show_kat=/publikationen/00028.
- [5] Kommission der Europäischen Gemeinschaften 2008: Mitteilung der Kommission an das Europäische Parlament, den Rat und den Europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss, Regelungsaspekte bei Nanomaterialien, verfügbar unter www.eurlex.europa.eu/ (Stand: 27. Dezember 2011); Brüssel.
- [6] SRU 2011: Vorsorgestrategien für Nanomaterialien, Sondergutachten des Sachverständigenrats für Umweltfragen (Berlin).
- [7] Kittel G. 2010: Leitfaden für das Risikomanagement beim Umgang mit Nanomaterialien am Arbeitsplatz, November 2010, herausgegeben vom Bundesministerium für Arbeit, Soziales und Konsumentenschutz (Wien) im Rahmen des Österreichische Arbeitsschutzstrategie 2007–2012.
- [8] Pistner C. 2010: Eco@Work, verfügbar unter: www.oeko.de/files/include/application/octet-stream/infobox.php?arg=deutsch&id=52&haupt=5&unt=2&seite=2 (Stand: 27. Dezember 2011).
- [9] UK 2011: E.S.C.U.P Draft Directive on the control of major accident hazards involving dangerous substances, 14. Dezember 2011, verfügbar unter www.publications.parliament.uk/pa/cm201012/cmselect/cmeuleg/428-xliv/42808.htm (Stand: 27. Dezember 2011).
- [10] BSi 2007: B.S. Nanotechnologies – Part 2: Guide to safe handling and disposal of manufactured nanomaterials, ISBN 978-0-580-60832-2.
- [11] Ostiguy C., Roberge B., Ménard L., Endo C.-A. 2009: Best Practices Guide to Synthetic Nanoparticle Risk Management; Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST), Commission de la santé et de la sécurité du travail du Québec (CSST) and NanoQuébec; REPORT R-599, Montréal, available at www.irsst.qc.ca.
- [12] BAuA/VCI 2007: Leitfaden für Tätigkeiten mit Nanomaterialien am Arbeitsplatz; Dortmund-Frankfurt. Download unter www.baua.de/nanotechnologie; 2007.
- [13] OECD 2011: In Report on risk assessment of manufactured nanomaterials: Critical issues: critical issues, 8th meeting of the working party on manufactured nanomaterials, Paris, 2011.
- [14] OECD 2011: Risk of major accidents involving nanomaterials – Prevention of, preparedness for and response to accidents. Draft interim report.
- [15] Lövestam G., Rauscher H., Roebben G., Klüttgen B.S., Gibson N., Putaud J.-P., Stamm H. 2010: Considerations on a Definition of Nanomaterial for Regulatory Purposes; JRC Joint Research Center, ISBN 978-92-79-16014-1.
- [16] EU 2011: Definition of a nanomaterial. Verfügbar unter: <http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/index.htm>.
- [17] ISO 2010: Nanotechnologies – Vocabulary. In Core terms, International Organisation for Standardisation (ISO): Geneva; Vol. ISO/TS 80004-1.
- [18] Hendren C.O., Mesnard X., Dröge J., Wiesner M.R. 2011: Estimating Production Data for Five Engineered Nanomaterials As a Basis for Exposure Assessment. Environmental Science & Technology, 45, 2562–2569.
- [19] Gaiser B.K., Biswas A., Rosenkranz P., Jepson M.A., Lead J.R., Stone V., Tyler C.R., Fernandes T.F. 2011: Effects of silver and cerium dioxide micro- and nano-sized particles on *Daphnia magna*. Journal of Environmental Monitoring, 13, (5), 1227–1235.
- [20] Zhu X.S., Zhu L., Chen Y.S., Tian S.Y. 2009: Acute toxicities of six manufactured nanomaterial suspensions to *Daphnia magna*. Journal of Nanoparticle Research, 11, (1), 67–75.
- [21] Xiong D.W., Fang T., Yu L.P., Sima X.F., Zhu W.T. 2011: Effects of nano-scale TiO₂, ZnO and their bulk counterparts on zebrafish: Acute toxicity, oxidative stress and oxidative damage. Science of the Total Environment, 409, (8), 1444–1452.
- [22] Yu L.P., Fang T., Xiong D.W., Zhu W.T., Sima X.F. 2011: Comparative toxicity of nano-ZnO and bulk ZnO suspensions to zebrafish and the effects of sedimentation, [•]OH production and particle dissolution in distilled water. Journal of Environmental Monitoring, 13, (7), 1975–1982.
- [23] Wiench K., Wohlleben W., Hisgen V., Radke K., Salinas E., Zok S., Landsiedel R. 2009: Acute and chronic effects of nano- and non-nano-scale TiO₂ and ZnO particles on mobility and reproduction of the freshwater invertebrate *Daphnia magna*. Chemosphere, 76, (10), 1356–1365.

- [24] Ma H., Kabengi N.J., Bertsch P.M., Unrine J.M., Glenn T.C., Williams P.L. 2011: Comparative phototoxicity of nanoparticulate and bulk ZnO to a free-living nematode *Caenorhabditis elegans*: The importance of illumination mode and primary particle size. *Environmental Pollution*, 159, (6), 1473–1480.
- [25] Umweltbundesamt 2010: Einsatz von Nanomaterialien als Alternative zu biozidhaltigen Antifouling-Anstrichen und deren Umweltauswirkungen, 40/2010.
- [26] Metzler D.M., Li M.H., Erdem A., Huang C.P. 2011: Responses of algae to photocatalytic nano-TiO₂ particles with an emphasis on the effect of particle size. *Chemical Engineering Journal*, 170, (2–3), 538–546.
- [27] Fabrega J., Fawcett S.R., Renshaw J.C., Lead J.R. 2009: Silver Nanoparticle Impact on Bacterial Growth: Effect of pH, Concentration, and Organic Matter. *Environmental Science, Technology*, 43, (19), 7285–7290.
- [28] Poynton H.C., Lazorchak J.M., Impellitteri C.A., Smith M.E., Rogers K., Patra M., Hammer K.A., Allen H.J., Vulpe C.D. 2011: Differential Gene Expression in *Daphnia magna* Suggests Distinct Modes of Action and Bioavailability for ZnO Nanoparticles and Zn Ions. *Environmental Science & Technology*, 45, (2), 762–768.
- [29] Ji J., Long Z.F., Lin D.H. 2011: Toxicity of oxide nanoparticles to the green algae *Chlorella* sp. *Chemical Engineering Journal*, 170, (2–3), 525–530.
- [30] Shaw B.J., Handy R.D. 2011: Physiological effects of nanoparticles on fish: A comparison of nanometals versus metal ions. *Environment International*, 37, (6), 1083–1097.
- [31] Schwerdtle T., Seidel A., Hartwig A. 2002: Effect of soluble and particulate nickel compounds on the formation and repair of stable benzo[a] pyrene DNA adducts in human lung cells. *Carcinogenesis*, 23, 47–53.
- [32] Geiser M., Rothen-Rutishauser B., Kapp N., Schurch S., Kreyling W., Schulz H., Semmler M., Im Hof V., Heyder J., Gehr P. 2005: Ultrafine particles cross cellular membranes by nonphagocytic mechanisms in lungs and in cultured cells. *Environmental Health Perspectives*, 113, (11), 1555–60.
- [33] Kapp N., Kreyling W., Schulz H., Im Hof V., Gehr P., Semmler M., Geiser M. 2004: Electron energy loss spectroscopy for analysis of inhaled ultrafine particles in rat lungs. *Microscopy Research & Technique*, 63, (5), 298–305.
- [34] Bermudez E., Magnum J.B., Wong B.A., Asgharian B., Hext P.M., Warheit D.B., Everitt J.I. 2004: Pulmonary responses of mice, rats, and hamsters to subchronic inhalation of ultrafine titanium dioxide particles. *Toxicological Sciences*, 77, (2), 347–357.
- [35] Lindberg H., Falck G., Catalán J., Koivisto A., Suhonenen S., Järventaus H., Rossi E., Nykäsenoja H., Peltonen Y., Moreno C., Alenius H., Tuomi T., Savolainen K., Norppa H. 2011: Genotoxicity of inhaled nanosized TiO₂ in mice. *Mutation Research*, 745, (1–2), 58–64.
- [36] Bellmann B., Muhle H., Creutzenberg O., Mermelstein R. 1992: Irreversible pulmonary changes induced in rat lung by dust overload. *Environmental Health Perspectives*, 97, 189–191.
- [37] 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), 4374–81.
- [38] Lu S., Duffin R., Poland C., Daly P., Murphy F., Drost E., Macnee W., Stone V., Donaldson K. 2009: Efficacy of simple short-term in vitro assays for predicting the potential of metal oxide nanoparticles to cause pulmonary inflammation. *Environmental Health Perspectives*, 117, (2), 241–7.
- [39] Xia T., Kovochich M., Liong M., Mädler L., Gilbert B., Shi H., Yeh J.I., Zink J.I., Nel A.E. 2008: Comparison of the mechanism of toxicity of zinc oxide and cerium oxide nanoparticles based on dissolution and oxidative stress properties. *ACS Nano*, 2, (10), 2121–34.
- [40] Buerki-Thurnherr T., Xiao L., Diener L., Arslan O., Hirsch C., Maeder-Althaus X., Grieder K., Wampfler B., Mathur S., Wick P., Krug H. 2012: In vitro mechanistic study towards a better understanding of ZnO nanoparticle toxicity. *Nanotoxicology*.
- [41] George S., Pokhrel S., Xia T., Gilbert B., Ji Z., Schowalter M., Rosenauer A., Damoiseaux R., Bradley K., Mädler L., Nel A. 2010: Use of a rapid cytotoxicity screening approach to engineer a safer zinc oxide nanoparticle through iron doping. *ACS Nano*, 4, 15–29.
- [42] Blanc P.D., Boushey H.A., Wong H., Wintermeyer S.F., Bernstein M.S. 1993: Cytokines in metal fume fever. *American Review of Respiratory Disease*, 147, (1), 134–138.
- [43] Contreras G.R., ChanYeung M. 1997: Bronchial reactions to exposure to welding fumes. *Occupational and Environmental Medicine*, 54, (11), 836–839.
- [44] Li G.J.J., Zhang L.L., Lu L., Wu P., Zheng W. 2004: Occupational exposure to welding fume among welders: Alterations of manganese, iron, zinc, copper, and lead in body fluids and the oxidative stress status. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 46, (3), 241–248.
- [45] Kuschner W.G., Dalessandro A., Wong H.F., Blanc P.D. 1997: Early pulmonary cytokine responses to zinc oxide fume inhalation. *Environmental Research*, 75, (1), 7–11.
- [46] Wick P., Clift M.J.D., Rosslein M., Rothen-Rutishauser B. 2011: A Brief Summary of Carbon Nanotubes Science and Technology: A Health and Safety Perspective. *ChemSusChem*, 4, (7), 905–911.

- [47] Pulskamp K., Diabate S., Krug H.F. 2007: Carbon nanotubes show no sign of acute toxicity but induce intracellular reactive oxygen species in dependence on contaminants. *Toxicology Letters*, 168, (1), 58–74.
- [48] Wick P., Manser P., Limbach L.K., Dettlaff-Weglikowska U., Krumeich F., Roth S., Stark W.J., Bruinink A. 2007: The degree and kind of agglomeration affect carbon nanotube cytotoxicity. *Toxicology Letters*, 168, (2), 121–131.
- [49] Donaldson K., Aitken R., Tran L., Stone V., Duffin R., Forrest G., Alexander A. 2006: Carbon nanotubes: A review of their properties in relation to pulmonary toxicology and workplace safety. *Toxicological Sciences*, 92, (1), 5–22.
- [50] Donaldson K., Murphy F.A., Duffin R., Poland C.A. 2010: Asbestos, carbon nanotubes and the pleural mesothelium: a review of the hypothesis regarding the role of long fibre retention in the parietal pleura, inflammation and mesothelioma. *Particle and Fibre Toxicology*, 7.
- [51] Kostarelos K., Bianco A., Prato M. 2009: Promises, facts and challenges for carbon nanotubes in imaging and therapeutics. *Nature Nanotechnology*, 4, (10), 627–633.
- [52] Lam C.W., James J.T., McCluskey R., Hunter R.L. 2004: Pulmonary toxicity of single-wall carbon nanotubes in mice 7 and 90 days after intratracheal instillation. *Toxicological Sciences*, 77, (1), 126–134.
- [53] Warheit D.B., Laurence B.R., Reed K.L., Roach D.H., Reynolds G.A.M., Webb T.R. 2004: Comparative pulmonary toxicity assessment of single-wall carbon nanotubes in rats. *Toxicological Sciences*, 77, (1), 117–125.
- [54] Wijnhoven S.W.P., Peijnenburg W., Herberts C.A., Hagens W.I., Oomen A.G., Heugens E.H.W., Roszek B., Bisschops J., Gosens I., Van de Meent D., Dekkers S., De Jong W.H., Van Zijverden M., Sips A., Geertsma R.E. 2009: Nano-silver – a review of available data and knowledge gaps in human and environmental risk assessment. *Nanotoxicology*, 3, (2), 109–U78.
- [55] Lischer S., Korner E., Balazs D.J., Shen D., Wick P., Grieder K., Haas D., Heuberger M., Hegemann D. 2011: Antibacterial burst-release from minimal Ag-containing plasma polymer coatings. *Journal of the Royal Society Interface*, 8, (60), 1019–1030.
- [56] Takenaka S., Karg E., Roth C., Schulz H., Ziesenis A., Heinzmann U., Schramel P., Heyder J. 2001: Pulmonary and systemic distribution of inhaled ultrafine silver particles in rats. *Environmental Health Perspectives*, 109 Suppl 4, 547–51.
- [57] Hsin Y.H., Chen C.F., Huang S., Shih T.S., Lai P.S., Chueh P.J. 2008: The apoptotic effect of nanosilver is mediated by a ROS- and JNK-dependent mechanism involving the mitochondrial pathway in NIH3T3 cells. *Toxicology Letters*, 179, (3), 130–9.
- [58] Hussain S.M., Hess K.L., Gearhart J.M., Geiss K.T., Schlager J.J. 2005: In vitro toxicity of nanoparticles in BRL 3A rat liver cells. *Toxicological In Vitro*, 19, (7), 975–83.
- [59] Asharani P.V., Low Kah Mun G., Hande M.P., Valiyaveetil S. 2009: Cytotoxicity and genotoxicity of silver nanoparticles in human cells. *ACS Nano*, 3, (2), 279–90.
- [60] Schwab F., Bucheli T.D., Lukhele L.P., Magrez A., Nowack B., Sigg L., Knauer K. 2011: Are Carbon Nanotube Effects on Green Algae Caused by Shading and Agglomeration? *Environmental Science & Technology*, 45, (14), 6136–6144.
- [61] Kim K.T., Klaine S.J., Cho J., Kim S.H., Kim S.D. 2010: Oxidative stress responses of *Daphnia magna* exposed to TiO₂ nanoparticles according to size fraction. *Science of the Total Environment*, 408, (10), 2268–2272.
- [62] Hall S., Bradley T., Moore J.T., Kuykindall T., Minella L. 2009: Acute and chronic toxicity of nano-scale TiO₂ particles to freshwater fish, cladocerans, and green algae, and effects of organic and inorganic substrate on TiO₂ toxicity. *Nanotoxicology*, 3, (2), 91–97.
- [63] Warheit D.B., Hoke R.A., Finlay C., Donner E.M., Reed K.L., Sayes C.M. 2007: Development of a base set of toxicity tests using ultrafine TiO₂ particles as a component of nanoparticle risk management. *Toxicology Letters*, 171, (3), 99–110.
- [64] Wang D.M., Hu J., Irons D.R., Wang J.M. 2011: Synergistic toxic effect of nano-TiO₂ and As(V) on *Ceriodaphnia dubia*. *Science of the Total Environment*, 409, (7), 1351–1356.
- [65] Heinlaan M., Ivask A., Blinova I., Dubourguier H.C., Kahru A. 2008: Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO₂ to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*. *Chemosphere*, 71, (7), 1308–1316.
- [66] Zhu X.S., Chang Y., Chen Y.S. 2010: Toxicity and bioaccumulation of TiO₂ nanoparticle aggregates in *Daphnia magna*. *Chemosphere*, 78, (3), V-215.
- [67] Zhu X.S., Zhou J., Cai Z.H. 2011: TiO₂ Nanoparticles in the Marine Environment: Impact on the Toxicity of Tributyltin to Abalone (*Haliotis diversicolor supertexta*) Embryos. *Environmental Science & Technology*, 45, (8), 3753–3758.
- [68] Lovren S.B., Klaper R. 2006: *Daphnia magna* mortality when exposed to titanium dioxide and fullerene (C-60) nanoparticles. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25, (4), 1132–1137.
- [69] Li M.H., Czymbek K.J., Huang C.P. 2011: Responses of *Ceriodaphnia dubia* to TiO₂ and Al₂O₃ nanoparticles: A dynamic nano-toxicity assessment of energy budget distribution. *Journal of Hazardous Materials*, 187, (1–3), 502–508.

- [70] Dabrunz A., Duester L., Prasse C., Seitz F., Rosenfeldt R., Schilde C., Schaumann G.E., Schulz R. 2011: Biological Surface Coating and Molting Inhibition as Mechanisms of TiO₂ Nanoparticle Toxicity in *Daphnia magna*. *Plos One*, 6, (5).
- [71] Franklin N.M., Rogers N.J., Apte S.C., Batley G.E., Gadd G.E., Casey P.S. 2007: Comparative toxicity of nanoparticulate ZnO, bulk ZnO, and ZnCl₂ to a freshwater microalga (*Pseudokirchneriella subcapitata*): The importance of particle solubility. *Environmental Science & Technology*, 41, (24), 8484–8490.
- [72] Miller R.J., Lenihan H.S., Muller E.B., Tseng N., Hanna S.K., Keller A.A. 2010: Impacts of Metal Oxide Nanoparticles on Marine Phytoplankton. *Environmental Science & Technology*, 44, (19), 7329–7334.
- [73] Aruoja V., Dubourguier H.C., Kasemets K., Kahru A. 2009: Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO₂ to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Science of the Total Environment*, 407, (4), 1461–1468.
- [74] Blinova I., Ivask A., Heinlaan M., Mortimer M., Kahru A. 2010: Ecotoxicity of nanoparticles of CuO and ZnO in natural water. *Environmental Pollution*, 158, (1), 41–47.
- [75] Wang H.H., Wick R.L., Xing B.S. 2009: Toxicity of nanoparticulate and bulk ZnO, Al₂O₃ and TiO₂ to the nematode *Caenorhabditis elegans*. *Environmental Pollution*, 157, (4), 1171–1177.
- [76] Zhu X.S., Zhu L., Duan Z.H., Qi R.Q., Li Y., Lang Y.P. 2008: Comparative toxicity of several metal oxide nanoparticle aqueous suspensions to Zebrafish (*Danio rerio*) early developmental stage. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances, Environmental Engineering*, 43, (3), 278–284.
- [77] Edgington A.J., Roberts A.P., Taylor L.M., Alloy M.M., Reppert J., Rao A.M., Mao J.D., Klaine S.J. 2010: The influence of natural organic matter on the toxicity of multiwalled carbon nanotubes. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29, (11), 2511–2518.
- [78] Roberts A.P., Mount A.S., Seda B., Souther J., Qiao R., Lin S.J., Ke P.C., Rao A.M., Klaine S.J. 2007: In vivo biomodification of lipid-coated carbon nanotubes by *Daphnia magna*. *Environmental Science & Technology*, 41, (8), 3025–3029.
- [79] Templeton R.C., Ferguson P.L., Washburn K.M., Scrivens W.A., Chandler G.T. 2006: Life-cycle effects of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) on an estuarine meiobenthic copepod. *Environmental Science & Technology*, 40, (23), 7387–7393.
- [80] Kennedy A.J., Hull M.S., Steevens J.A., Dontsova K.M., Chappell M.A., Gunter, J.C., Weiss C.A. 2008: Factors influencing the partitioning and toxicity of nanotubes in the aquatic environment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27, (9), 1932–1941.
- [81] Asharani P.V., Serina N.G.B., Nurmawati M.H., Wu Y.L., Gong Z., Valiyaveetil S. 2008: Impact of Multi-Walled Carbon Nanotubes on Aquatic Species. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8, (7), 3603–3609.
- [82] Cheng J.P., Flahaut E., Cheng S.H. 2007: Effect of carbon nanotubes on developing zebrafish (*Danio rerio*) embryos. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26, (4), 708–716.
- [83] Griffitt R.J., Luo J., Gao J., Bonzongo J.C., Barber D.S. 2008: Effects of particle composition and species on toxicity of metallic nanomaterials in aquatic organisms. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27, (9), 1972–1978.
- [84] Gao J., Youn S., Hovsepyan A., Llana V.L., Wang Y., Bitton G., Bonzongo J.C. 2009: Dispersion and Toxicity of Selected Manufactured Nanomaterials in Natural River Water Samples: Effects of Water Chemical Composition. *Environmental Science & Technology*, 43, (9), 3322–3328.
- [85] Li T., Albee B., Alemayehu M., Diaz R., Ingham L., Kamal S., Rodriguez M., Bishnoi S.W. 2010: Comparative toxicity study of Ag, Au, and Ag-Au bimetallic nanoparticles on *Daphnia magna*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 398, (2), 689–700.
- [86] Zhao C.M., Wang W.X. 2011: Comparison of acute and chronic toxicity of silver nanoparticles and silver nitrate to *daphnia magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30, (4), 885–892.
- [87] Kim J., Kim S., Lee S.: Differentiation of the toxicities of silver nanoparticles and silver ions to the Japanese medaka (*Oryzias latipes*) and the cladoceran *Daphnia magna*. *Nanotoxicology* 5, 208–214.
- [88] Roh J.Y., Sim S.J., Yi J., Park K., Chung K.H., Ryu D.Y., Choi J. 2009: Ecotoxicity of Silver Nanoparticles on the Soil Nematode *Caenorhabditis elegans* Using Functional Ecotoxicogenomics. *Environmental Science & Technology*, 43, (10), 3933–3940.
- [89] Meyer J.N., Lord C.A., Yang X.Y., Turner E.A., Badireddy A.R., Marinakos S.M., Chilkoti A., Wiesner M.R., Auffan M. 2010: Intracellular uptake and associated toxicity of silver nanoparticles in *Caenorhabditis elegans*. *Aquatic Toxicology*, 100, (2), 140–150.
- [90] Asharani P.V., Wu Y.L., Gong Z.Y., Valiyaveetil S. 2008: Toxicity of silver nanoparticles in zebrafish models. *Nanotechnology*, 19, (25).
- [91] Bilberg K., Hovgaard M.B., Besenbacher F., Baatrup E. 2012: In Vivo Toxicity of Silver Nanoparticles and Silver Ions in Zebrafish (*Danio rerio*), *Journal of Toxicology*, epub ahead.
- [92] Laban G., Nies L.F., Turco R.F., Bickham J.W., Sepulveda M.S. 2010: The effects of silver nanoparticles on fathead minnow (*Pimephales promelas*) embryos. *Ecotoxicology*, 19, (1), 185–195.
- [93] CD-Color GmbH 2010: EU-Sicherheitsdatenblatt, verfügbar unter: www.cd-color.de/uploads/tx_ttproducts/datasheet/Lucite_Alqizid_2020.07.15_124303LU_D_01.pdf
- [94] Kerr 2010: Sicherheitsdatenblatt Sonicfill, verfügbar unter: www.sonicfill.eu/pdf/SonicFill_MSDS_ENG.pdf (letzter Besuch: März 2012).

- [95] Kerr 2009: Material Safety Data Sheet, verfügbar unter: www.kerrdental.eu/media/Products/ProductFamily/2846/en-US/Documents/69671/Vertise_Flow_ENG.pdf (letzter Besuch: April 2012).
- [96] De Schampelaere K.A.C., Lofts S., Janssen C.R. 2005: Bioavailability models for predicting acute and chronic toxicity of zinc to algae, daphnids, and fish in natural surface waters. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24, (5), 1190–1197.
- [97] Ratte H.T. 1999: Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: A review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18, (1), 89–108.
- [98] Merck 2003: Sicherheitsdatenblatt Silbernitrat; verfügbar www.uni-saarland.de/fak8/springborg/lehre/lab/Silbernitrat.pdf (letzter Besuch: März 2012).
- [99] Kronos 2011: Sicherheitsdatenblatt TiO₂ (alle Typen); verfügbar unter: www.kronostio2.com/KronosFiles.nsf/ (letzter Besuch: März 2012).
- [100] Laban G., Nies L., Turco R., Bickham J., Sepúlveda M. 2010: The effects of silver nanoparticles on fathead minnow (&Pimephales promelas&) embryos. *Ecotoxicology*, 19, (1), 185–195.
- [101] Schmid K., Danuser B., Riediker M. 2010: Nanoparticle Usage and Protection Measures in the Manufacturing Industry-A Representative Survey. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 7, (4), 224–232.
- [102] Schmid K., Riediker M. 2008: Use of nanoparticles in Swiss industry: A targeted survey. *Environmental Science & Technology*, 42, (7), 2253–2260.
- [103] Kuhlbusch T.A.J., Asbach C., Fissan H., Gohler D., Stintz M. 2011: Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: A review. *Particle and Fibre Toxicology*, 8.
- [104] Fendler R., Kleiber M., Watorowski J. 2010: Jahresbericht 2008; Zentrale Melde- und Auswertestelle für Störfälle und Störungen in verfahrenstechnischen Anlagen (ZEMA), Umweltbundesamt Dessau, verfügbar unter: www.uba.de/uba-info-medien/4130.html (letzter Besuch: 24.2.2012).
- [105] Krausmann E., Cozzani V., Salzano E., Renzi E. 2011: Industrial accidents triggered by natural hazards: an emerging risk issue. *Natural Hazards and Earth System Sciences*, 11, (3), 921–929.
- [106] Krausmann E., Renzi E., Campedel M., Cozzani V. 2011: Industrial accidents triggered by earthquakes, floods and lightning: lessons learned from a database analysis. *Natural Hazards*, 59, (1), 285–300.
- [107] Raab C., Simkó M., Fiedeler U., Nentwich M., Gázsó A. 2008: Herstellungsverfahren von Nanopartikeln und Nanomaterialien. *Nano Trust – Dossiers*, 6.
- [108] Grieger K.D., Fjordboge A., Hartmann N.B., Eriksson E., Bjerg P.L., Baun A. 2010: Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: Risk mitigation or trade-off? *Journal of Contaminant Hydrology*, 118, (3–4), 165–183.
- [109] Seipenbusch M., Binder A., Kasper G. 2008: Temporal Evolution of Nanoparticle Aerosols in Workplace Exposure. *Annals of Occupational Hygiene*, 52, (8), 707–716.
- [110] Asbach C., Rating U., Kuhlbusch T.A.J. 2012: Chapter 4: Modeling of the evolution of a nanoparticle aerosol in a simulated workplace (in press).
- [111] Demou E., Peter P., Hellweg S. 2008: Exposure to Manufactured Nanostructured Particles in an Industrial Pilot Plant. *Annals of Occupational Hygiene*, 52, (8), 695–706.
- [112] Demou E., Stark W.J., Hellweg S. 2009: Particle Emission and Exposure during Nanoparticle Synthesis in Research Laboratories. *Annals of Occupational Hygiene*, 53, (8), 829–838.
- [113] Walser T., Hellweg S., Juraske R., Luechinger N.A., Wang J., Fierz M. 2012: Exposure to engineered nanoparticles: Model and measurements for accident situations in laboratories. *Science of the Total Environment*, 420:119-126 (2012).
- [114] OECD 2012: Joint Meeting of the Chemicals Committee and the Working Party on Chemicals, Pesticides and Biotechnology – Report of the wpnm expert meeting on inhalation toxicity testing for nanomaterials.
- [115] ECB 2003: Technical Guidance Document on Risk Assessment. In *Protection*, E.C.B.-I. f. H. a. C., Ed. European Commission.
- [116] Toet C., de Leeuw F. 1992: Risk Assessment System for New Chemical Substances: Implementation of atmospheric transport of organic compounds. National Institute of Public Health and Environmental Protection (RIVM), RIVM Report No. 679102 008, Bilthoven, The Netherlands.
- [117] Limbach L.K., Bereiter R., Mueller E., Krebs R., Gaelli R., Stark W.J. 2008: Removal of oxide nanoparticles in a model wastewater treatment plant: Influence of agglomeration and surfactants on clearing efficiency. *Environmental Science & Technology*, 42, (15), 5828–5833.
- [118] BUWAL 1996: B. f. U., Wald und Landschaft: Beurteilungskriterien I zur Störfallverordnung StfV, Richtlinien für Betriebe mit Stoffen, Erzeugnissen oder Sonderabfällen.
- [119] Som C., Berges M., Chaudhry Q., Dusinska M., Fernandes T.F., Olsen S.I., Nowack B. 2010: The importance of life cycle concepts for the development of safe nanoproducts. *Toxicology*, 269, (2–3), 160–169.

[120] Kuhlbusch T., Nickel C. 2010: Emission von Nanopartikeln aus ausgewählten Produkten in ihrem Lebenszyklus, Umweltbundesamt Dessau; verfügbar unter: www.uba.de/uba-info-medien/4028.html (letzter Besuch: 24.2.2012).

[121] Oberdörster G. 2001: Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 74, (1), 1–8.

[122] Menard A., Drobne D., Jemec A. 2011: Ecotoxicity of nanosized TiO₂. Review of in vivo data. *Environmental Pollution*, 159, (3), 677–684.

[123] Krug H., Wick P. 2011: Nanotoxikologie – eine interdisziplinäre Herausforderung. *Angewandte Chemie*, 123, 1294–1314.

> Verzeichnisse

Abkürzungen

CNT

Carbon Nanotubes (Kohlenstoffnanoröhrchen)

EC₅₀

Effect Concentration (Konzentration, die bei 50 % der Organismen einen Effekt bewirkt)

ENO

Engineered Nano-Object (synthetisch hergestelltes Nanoobjekt gemäss ISO-Definition)

ISO

International Organization for Standardization

LC₅₀

Lethal Concentration (Konzentration, die bei 50 % der Organismen zum Tod führt)

LOEC

Lowest Observed Effect Concentration (tiefste beobachtete Konzentration, die zu einem Effekt führt)

MAK

Maximale Arbeitsplatzkonzentration

Nano-Ag

Synthetisch hergestellte Silberpartikel im Nanogrössenbereich

Nano-TiO₂

Synthetisch hergestellte Titandioxidpartikel im Nanogrössenbereich

Nano-ZnO

Synthetisch hergestellte Zinkoxidpartikel im Nanogrössenbereich

NOEC

No Observed Effect Concentration (Konzentration, bei der kein Effekt beobachtet wird)

OECD

Organisation for Economic Co-operation and Development

SDB

Sicherheitsdatenblatt

SDR

Verordnung über die Beförderung gefährlicher Güter auf der Strasse

Abbildungen

Abb. 1

Definition von Nanomaterialien gemäss ISO^[17] 12

Abb. 2

Streubreite verschiedener Toxizitätswerte (LC₅₀, EC₅₀, LOEC, NOEC) von Daphnien 22

Abb. 3

Übersicht über verschiedene nano-ZnO-Toxizitätswerte (LC₅₀, EC₅₀, NOEC) von Daphnien 23

Abb. 4

Streubreite verschiedener Toxizitätswerte (LC₅₀, EC₅₀, LOEC, NOEC) von Daphnien 24

Abb. 5

Übersicht über die Daphnientoxizität von nano-Ag 25

Abb. 6

Unfallgefahren auf Transportstrecken 28

Abb. 7

Übersicht über die wichtigsten Herstellungsverfahren von ENO 29

Tabellen

Tab. 1

Gefährdungspotenzial von ENO im Vergleich zu herkömmlichen Materialien (Mikropartikel) 20

Tab. 2

EC₅₀-Werte (mg/l) von Daphnien für verschiedene ENO im Vergleich Nanoform versus Mikroform 26

Tab. 3

LC₅₀-Werte (mg/l) von Fischen für verschiedene ENO im Vergleich Nanoform versus Bulkform 26