

Nanomaterialien

und ArbeitnehmerInnenschutz – Zentrale Themen

MMag. Dr. André Gaszó, Mag. Sabine Greßler

Institut für Technikfolgen-Abschätzung, Österreichische Akademie der Wissenschaften, ITA

A – 1030 Wien | Strohgasse 45/5

Tel. 01/51581 – 6578 | Fax. 01/710 98 83

E-Mail: agazso@oeaw.ac.at | Homepage: <http://www.oeaw.ac.at/ita/projekte/nanotrust/ueberblick>

Einleitung

Aufgrund ihrer speziellen chemischen und physikalischen Eigenschaften werden synthetisch hergestellte Nanomaterialien (engineered nanomaterials, ENM) bereits in einer Vielzahl verschiedener Produkte und Anwendungen eingesetzt. Die Nanomaterial-Datenbank des „Nanowerk“¹ listet derzeit Nanomaterialien aus 28 verschiedenen Elementen sowie aus Kohlenstoff (Fullerene, CNT, Graphen), Quantum Dots (Quantenpunkte) aus mehreren Halbleitermaterialien, eine Vielzahl von einfachen nanopartikulären Verbindungen (Oxide, Carbonate, Nitride) und solche aus komplexen Verbindungen mehrerer Komponenten. Einerseits verspricht die Anwendung von Nanomaterialien Entlastungspotenziale und Nachhaltigkeitseffekte für die Umwelt, etwa durch Ressourcen- und Materialeinsparungen (siehe dazu²), andererseits sind das Verhalten von Nanomaterialien sowie Umwelt- und Gesundheitsrisiken, wenn diese am Ende der Produktlebensdauer in die verschiedenen Abfallströme gelangen, bislang noch weitgehend unbekannt. Um das Risiko in der sogenannte End-of-Life-Phase (EOL) berücksichtigen zu können, müssen vor allem die unterschiedlichen Entsorgungswege und möglichen Umwandlungsprozesse, welchen Nanomaterialien in Abfallbehandlungsanlagen unterliegen können, berücksichtigt werden. In der Entsorgungsphase werden derzeit weder die speziellen Eigenschaften von Nanomaterialien noch die Frage einer eventuellen Rückgewinnung oder

Rückholbarkeit berücksichtigt³. Spezielle gesetzliche Vorgaben für eine gesonderte Behandlung nanomaterialhaltiger Abfälle bestehen nicht (siehe dazu⁴). Eine solche Regelung würde genaue Kenntnisse über eingesetzte Nanomaterialien, deren Form und Zusammensetzung sowie über Mengen und Konzentrationen voraussetzen. Diese Informationen sind jedoch nicht verfügbar, sodass über die EOL-Phase von Produkten mit Nanomaterialien kaum Untersuchungen vorliegen. Sehr wenig ist darüber bekannt, wie sich nanomaterialhaltige Abfälle in thermischen, biologischen und mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen sowie in Deponien verhalten.⁵

Was ist „Nano-Abfall“?

Nanomaterialien können potenziell entlang des gesamten Produktlebenszyklus durch mechanische sowie chemische Einwirkungen in die Umwelt freigesetzt werden. Nanomaterialien, die diffus in die Umwelt gelangen, werden nach Vorschlag von Boldrin et al.⁶ als potenzielle „Nano-Kontaminanten“ bezeichnet (z. B. in Oberflächengewässer freigesetzte Titandioxid-Nanopartikel aus Sonnencremen). Demnach ist von „Nano-Abfall“ erst die Rede, wenn Nanomaterialien in Kontakt mit festen Abfällen kommen und getrennt gesammelt werden können. Titandioxid-Nanopartikel werden somit erst zu Abfall, wenn diese z. B. in der Abwasserbehandlungsanlage nach der biologischen Reinigungsstufe ausgeschieden werden. Der Klärschlamm, welcher Nanomaterialien enthält und laut Abfallwirtschaftsgesetz (AWG) weiter-

1 Nanowerk Nanomaterials Database. nanowerk.com/nanomaterial-database.php.

2 NanoTrust Dossier Nr. 026. <http://epub.oeaw.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/dossier026.pdf>.

3 SRU, Sachverständigenrat für Umweltfragen, 2011, Vorsorgestrategien für Nanomaterialien, Sondergutachten, Erich Schmidt Verlag, Seite 89. umweltrat.de/SharedDocs/Downloads/DE/02_Sondergutachten/2011_09_SG_Vorsorgestrategien%20%C3%BCr%20Nanomaterialien.pdf?__blob=publicationFile.

4 NanoTrust Dossier Nr. 019. <http://epub.oeaw.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/dossier019.pdf>.

5 Wiechmann, B., Dubbert, W., 2011, Umweltaspekte von Nanoabfällen, Informationsdienst für die Abfallwirtschaft in Brandenburg und Berlin, Sonderabfallgesellschaft Brandenburg/Berlin mbH, forum IV-2011. sbb-mbh.de/fileadmin/media/publikationen/sbbforum/forumneu/2011/sbb-forum-2011-4-1.pdf.

6 Boldrin, A., et al., 2014, Environmental exposure assessment framework for nanoparticles in solid waste. Journal of Nanoparticle Research 16, 1–19.

behandelt werden muss, wird als „Nano-Abfall“ bezeichnet. Nanomaterialhaltige Abfälle aus Produktion und aus Haushalten (z. B. Produktionsausschüsse bzw. „Nano-Produkte“) werden ebenso als „Nano-Abfall“ bezeichnet (siehe Abb. 1).

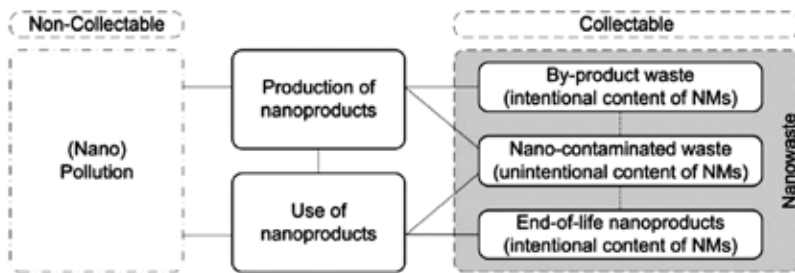


Abb. 1: Differenzierung zwischen „Nano-Pollutant“ („Nano-Kontaminant“) und „Nanowaste“, d. h. festem Abfall, welcher Nanomaterialien enthält („Nano-Abfall“)

Eine Unterscheidung zwischen „Nano-Abfall“ und „Nano-Kontaminant“ ist zum einen aus praktischen Gründen wichtig, da eine Quantifizierung von ENM in Abfallströmen unabdingbar ist, um gegebenenfalls Grenzwerte festlegen zu können. Zum anderen ist eine Unterscheidung auch notwendig, um den im Abfallrecht definierten Begriff für „Abfälle“ von anderen Umweltgesetzen abgrenzen zu können. So unterliegen Abfälle dem Abfallwirtschaftsgesetz erst dann, wenn eine Entledigungsabsicht vorliegt oder deren Sammlung, Lagerung, Beförderung und Behandlung im öffentlichen Interesse erforderlich ist.

Im europäischen und österreichischen Abfallrecht gibt es derzeit keine nano-spezifischen Regelungen.⁷ Es sind weitere Untersuchungen – insbesondere hinsichtlich des Verbleibs und der Veränderung von Nanomaterialien in Abfällen – erforderlich, um Aussagen treffen zu können, ob in Zukunft überhaupt nano-spezifische Grenzwertfestlegungen erforderlich werden könnten.

Nanomaterialien in Produkten

Verschiedene Nanomaterialien finden zunehmend Verwendung in Produkten für die Industrie, das Gewerbe und für EndverbraucherInnen. Die Online-Datenbank des amerikanischen Woodrow Wilson Centers umfasst derzeit 1.798 „Nano-Produkte“, die am internationalen Markt erhältlich sind.⁸ Eine Untersuchung am österreichischen Markt identifizierte zwischen Ende 2007 und April 2009

450 „Nano-Produkte“ mit den meisten Einträgen in den Kategorien „Kosmetik“ und „Textilien“, die laut freiwilliger Herstellerangaben eine Reihe von Nanomaterialien enthalten (siehe dazu⁹). Die tatsächlich eingesetzten Mengen von Nanomaterialien sind nicht bekannt. Es liegen

nur Abschätzungen von Produktionsvolumina vor, die allerdings zum Teil erheblich voneinander abweichen (Tab. 1). Demnach sind SiO₂ und TiO₂ jene Nanomaterialien mit den höchsten Produktionsvolumina weltweit und finden wahrscheinlich auch in Produkten die größte Verwendung.

Textilien, z. B. für den Outdoor-Bereich, Socken oder Unterwäsche, können aufgrund seiner antimikro-

biellen Wirkung mit Nanosilber, mit nanopartikulärem TiO₂ oder ZnO als UV-Filter oder auch mit SiO₂ für einen schmutz- und wasserabweisenden Effekt ausgestattet sein (siehe dazu¹⁰). Werden diese Textilien gewaschen, können Nanomaterialien über das Abwasser in die Kläranlagen gelangen. Untersuchungen zum Verhalten von Nanomaterialien beim Waschvorgang liegen derzeit nur für Silber vor, wobei die freigesetzten Mengen sehr unterschiedlich sein können (siehe dazu¹¹). Werden Textilien chemisch gereinigt, können die anfallenden Abfälle, z. B. Flusenreste, ebenfalls Nanomaterialien enthalten. Zum Austrag von Nanopartikeln während dieses Prozesses liegen keine Untersuchungen vor.¹² Gebrauchte Bekleidung wird zwar in Österreich getrennt gesammelt, mit Nanomaterialien ausgestattete Textilien werden jedoch auch zum Teil mit dem Restmüll über MVA entsorgt.

Kosmetika können etwa Carbon Black (schwarzer Farbstoff), TiO₂, ZnO, SiO₂ in der Nanoform oder in Einzelfällen auch Fullerene als Radikalfänger enthalten. Diese Nanomaterialien können über nicht völlig entleerte Behältnisse als Hausmüll entsorgt in einer MVA verbrannt werden oder über das Waschen oder Duschen ins Abwasser gelangen. Insbesondere der nanopartikuläre UV-Filter TiO₂, der häufig in Sonnenschutzmitteln eingesetzt wird (siehe dazu¹³), kann beim Baden oder Schwimmen in Gewässer eingetragen werden. Genaue Eintragungsmengen sind nicht bekannt und zu allfälligen negativen ökologischen Auswirkungen gibt es erst wenige Untersuchungen, die keine definitiven Aussagen zulassen (siehe dazu¹⁴).

7 Mudgal, S. et al., 2011, Study on coherence of waste legislation. Final Report. European Commission (DG ENV). 11 August 2011.

8 The Project on Emerging Nanotechnologies, Woodrow Wilson International Center for Scholars, Consumer Products Inventory. nanotechproject.org/cpi/products.

9 NanoTrust Dossier Nr. 009. <http://epub.oew.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/dossier009.pdf>

10 NanoTrust Dossier Nr. 015. <http://epub.oew.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/dossier015.pdf>

11 NanoTrust Dossier Nr. 010. <http://epub.oew.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/dossier010.pdf>

12 Siehe Möller et al. (EN 19), Seite 178.

13 NanoTrust Dossiers Nr. 008 und Nr. 033. <http://epub.oew.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/dossier008.pdf>, <http://epub.oew.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/dossier033.pdf>.

i Boldrin, A., et al., 2014, Environmental exposure assessment framework for nanoparticles in solid waste. Journal of Nanoparticle Research 16, 1-19, p. 4.

In **Farben und Lacken** werden Nanosilber, TiO_2 , ZnO , SiO_2 oder Al_2O_3 (Aluminiumoxid) als Biozid, zum UV-Schutz bzw. zur Verbesserung der Kratz- und Abriebbeständigkeit eingesetzt (siehe dazu¹⁵). Behältnisse mit Restinhalt werden über den Hausmüll, als gefährliche Abfälle („Sondermüll“) oder als Baustellenabfälle entsorgt. Weiters können Nanomaterialien auch aus Fassadenfarben ausgewaschen werden und über das Regenwasser in den Boden, in Gewässer oder über die Kanalisation in Kläranlagen gelangen.¹⁶

Auch zementgebundene **Baustoffe** (z. B. Beton) können Nanomaterialien enthalten, etwa SiO_2 als Zuschlagsstoff zur Verbesserung der Festigkeit und Beständigkeit oder TiO_2 aufgrund seines photokatalytischen „Selbstreinigungseffekts“ bzw. zur Entfernung von Luftschadstoffen (siehe dazu¹⁷). Spezielle Sonnenschutz-Verglasungen für Gebäude oder elektrochrome (umschaltbare) Fenstergläser zur Abdunkelung von Innenräumen mit nanoskaligen Beschichtungen aus Silber bzw. Wolframoxid stellen im Bauwesen zwar noch Nischenprodukte dar, könnten in Zukunft aber einen breiteren Einsatz finden. Beim Abbruch von Bauten könnten Nanopartikel mit dem entstehenden Staub freigesetzt werden, ebenso können diese bei einer Zwischenlagerung, beim Aufbereitungsprozess oder bei der Ablagerung auf Deponien in die Luft, das Abwasser oder durch Auswaschung ins Grundwasser gelangen.¹⁸ Allerdings liegen darüber noch keine Erkenntnisse vor.

Aus Kohlenstoff bestehende Nanomaterialien, wie CNTs, Fullerene oder Graphen werden laut Herstellerangaben in den Kunststoff von **Sportgeräten**, z. B. Tennisschläger, eingearbeitet, um die Bruch- und Zugfestigkeit zu erhöhen (siehe dazu¹⁹). Über den Hausmüll entsorgt, werden solche Produkte in Österreich in MVA verbrannt. Mit großer Wahrscheinlichkeit verbrennen CNTs in solchen Anlagen vollständig, es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass ein geringer Teil über die Abgase oder feste Rückstände in die Umwelt gelangen (siehe dazu²⁰). Während in Österreich Abfälle vorbehandelt werden müssen, wird Hausmüll in anderen Ländern direkt deponiert. Eine Studie aus den USA zeigte, dass CNTs – wenn diese während der Deponierung mit anderen Abfällen in Berührung kommen – teilweise gebunden werden oder

unverändert stabil verbleiben.²¹ Eine Auswaschung von CNTs und anderen „Nano-Abfällen“ ist stark von den vorherrschenden Deponiebedingungen abhängig. Über das Verhalten von Fullerenen oder Graphen liegen derzeit keine Erkenntnisse vor.

Nanopartikuläre Kristalle aus Halbleitermaterialien, sogenannte Quantum Dots, finden zunehmend Anwendung in der **Elektronik**, z. B. für moderne Fernsehgeräte mit LED-Hintergrundbeleuchtung, aber auch zur Herstellung von Leuchtmitteln (LED) und für hocheffiziente Dünnschichtsolarzellen. LEDs gehören aufgrund ihrer möglichen Inhaltsstoffe, wie Arsen, Cadmium, Europium, Gallium, Indium, Tellur etc. in die Problemstoffsammlung und dürfen nicht über den Hausmüll entsorgt werden. Insbesondere das Halbleitermaterial Galliumarsenid ist aufgrund der Toxizität von Arsen problematisch, da sich unter Anwesenheit von Luftsauerstoff und Wasser an der Oberfläche des Materials eine hauchdünne Oxidschicht bilden kann, die stark toxisch ist und auf einer normalen Mülldeponie Umweltschäden anrichten könnte. Quantum Dots können zahlreiche Metalle der „Seltene Erden“ enthalten, welche aus ressourcenpolitischen Gründen recycelt werden sollten. Die Recyclingverfahren, z. B. für LEDs, befinden sich derzeit noch in Entwicklung und sind mit sehr hohen Kosten verbunden.²² Gemäß den EU-Richtlinien zu Elektronik und Elektronikaltgeräten müssen LEDs von den Herstellern kostenlos zurückgenommen und fachgerecht entsorgt werden.

ENM in Müllverbrennungsanlagen

Derzeit ist nur wenig darüber bekannt, wie sich Nanomaterialien in MVA oder auf Deponien verhalten. Nur zu wenigen Materialien sind bislang Untersuchungen durchgeführt worden, wie etwa zu Ceroxid-Nanopartikeln, die in einer Studie in eine MVA eingebracht wurden. Es zeigte sich, dass diese weder chemisch noch physikalisch durch den Verbrennungsprozess verändert werden, aber effektiv durch die Filter der MVA zurückgehalten werden. Nanopartikel, die sich mit den Feststoffen in der Anlage verbinden, landen allerdings schlussendlich mit den Verbrennungsrückständen auf Deponien. Das Entsorgungsproblem wird bei stabilen ENM also auf nachfolgende

14 NanoTrust Dossiers Nr. 027.
<http://epub.oew.ac.at/ita/nanotrustedossiers/dossier027.pdf>.

15 NanoTrust Dossier Nr. 020.
<http://epub.oew.ac.at/ita/nanotrustedossiers/dossier020.pdf>.

16 Siehe Möller et al. (EN 19), Seite 179.

17 NanoTrust Dossier Nr. 032.
<http://epub.oew.ac.at/ita/nanotrustedossiers/dossier032.pdf>.

18 Steinfeldt, M. et al., 2004, Nachhaltigkeitseffekte durch Herstellung und Anwendung nanotechnologischer Produkte, Schriftenreihe des IÖW, 177/04. www.ioew.de/uploads/tx_ukioewdb/SR177.pdf.

19 Walser, T. et al., 2012, Persistence of engineered nanoparticles in a municipal solid-waste incineration plant, *nature nanotechnology letters*, Vol. 7, 520–524.

20 Rostasche ist jene Asche, die im Verbrennungsteil (dem Rost) der Feuerungsanlage anfällt.

21 Müller, N. C., et al., 2012, Nanomaterials in waste incineration and landfills, EMPA. empa.ch/plugin/template/empa/*/124646.

22 Steinfeldt, M. et al., 2004, Nachhaltigkeitseffekte durch Herstellung und Anwendung nanotechnologischer Produkte, Schriftenreihe des IÖW, 177/04. www.ioew.de/uploads/tx_ukioewdb/SR177.pdf.

Schritte in der Behandlung von Abfällen verlagert.²³ Untersuchungen in der Schweiz zeigten, dass nur ein sehr geringer Anteil (im Durchschnitt ca. 0,00079 Gewichtsprozent) des Filterstaubs von MVA als Nanopartikel vorliegt und diese weniger als 10 % der Gesamtpartikelanzahl ausmachen. Modellberechnungen ergaben, dass der Großteil der im Abfall (Restmüll, Holz und Klärschlamm) vorhandenen Nanopartikel (Nanosilber, TiO₂, ZnO) in Form von Rostasche²⁴ auf Deponien gelangt. CNT hingegen verbrennen nahezu vollständig (94 %)²⁵.

Das Verhalten von Nanomaterialien in MVA wird derzeit wie folgt zusammengefasst:^{26, 27}

In der Feuerung können Nanomaterialien zerstört, in andere Nanomaterialien (z. B. Oxide, Chloride) umgewandelt werden oder diese unverändert verlassen.

Nanomaterialien in der Größenordnung von 100 nm und größer werden in den Filteranlagen der Abgasreinigung am effizientesten entfernt. Nanomaterialien, die kleiner als 100 nm sind, werden nur teilweise durch Filter zurückgehalten. Es wird geschätzt, dass bis zu 20 % freigesetzt werden können.

Nanomaterialien können während der Feuerung die Bildung oder Zerstörung von unerwünschten Nebenprodukten (z. B. polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) beschleunigen.

Nanomaterialien können sich in den festen Abfällen (Asche, Schlacke, Filterrückstände) einer MVA wiederfinden. Eine Auswaschung von Nanomaterialien aus diesen Abfällen, z. B. bei anschließender Deponierung, sollte vermieden werden (Deponiebasisabdichtung, Sickerwasserbehandlung, Oberflächenabdichtung, etc.).

Zusammenfassung

Aufgrund ihrer speziellen chemischen und physikalischen Eigenschaften werden synthetisch hergestellte Nanomaterialien bereits in einer Vielzahl verschiedener Produkte und Anwendungen eingesetzt. Am Ende des Produktlebenszyklus können Nanomaterialien über die Abfallströme in Abfallbehandlungsanlagen und Deponien gelangen, aber es ist nur sehr wenig darüber bekannt, wie sich Nanomaterialien in der Entsorgungsphase

verhalten und ob Umwelt- oder Gesundheitsrisiken bestehen. Spezielle gesetzliche Vorgaben für eine gesonderte Behandlung nanomaterialhaltiger Abfälle bestehen nicht. Informationen über eingesetzte Nanomaterialien, deren Form und Zusammensetzung sowie über Mengen und Konzentrationen liegen kaum vor. Derzeit wird davon ausgegangen, dass stabile Nanopartikel (z. B. Metalloxide) in einer Müllverbrennungsanlage (MVA) weder chemisch noch physikalisch verändert werden und sich

Nanomaterial	Produktionsvolumen in Tonnen p.a. (für Quellenangaben siehe ¹⁹)	Bezugsjahr
SiO ₂	1.590.000	2009
TiO ₂	700-61.000 50.000 44.000 (nur USA) 1.450 (nur Japan)	2007/2008 2010 2008 2009
ZnO	20-10.000 480 (nur Japan)	2007/2008 2009
CeO ₂	10.000	2010
Al-Oxide	100	2003
ZrO ₂	2.500	2010
Metalle	20	2007
Silber	4-560	2005/2008
Quantum dots	< 100 kg	2001

Tab. 1: Übersicht zu Abschätzungen von weltweiten Produktionsvolumina verschiedener Nanomaterialienⁱⁱ

diese v. a. in den Rückständen (z. B. Schlacke) ansammeln, die schlussendlich deponiert werden. Das Entsorgungsproblem wird bei stabilen Nanopartikeln also auf nachfolgende Schritte in der Behandlung von Abfällen verlagert. Carbon Nanotubes (CNT) werden in MVA fast vollständig verbrannt. Filteranlagen erweisen sich nur teilweise als effizient und es kann nicht ausgeschlossen werden, dass Nanopartikel in die Umwelt freigesetzt werden. Die Verbrennung von Nanomaterialien in Produkten kann auch dazu führen, dass vermehrt organische Schadstoffe als unerwünschte Nebenprodukte entstehen. Zum Verhalten von Nanomaterialien in Deponien liegen nur wenige Untersuchungen vor. Beim Recycling von Produkten mit Nanomaterialien ist eine Freisetzung ebenfalls nicht ausgeschlossen bzw. durch Zerkleinerungsprozesse wahrscheinlich.

23 Walser, T. et al., 2012, Persistence of engineered nanoparticles in a municipal solid-waste incineration plant, nature nanotechnology letters, Vol. 7, 520–524.

24 Rostasche ist jene Asche, die im Verbrennungsteil (dem Rost) der Feuerungsanlage anfällt.

25 Müller, N. C., et al., 2012, Nanomaterials in waste incineration and landfills, EMPA. empa.ch/plugin/template/empa/*124646.

26 Roes, L. et al., 2012, Preliminary evaluation of risks related to waste incineration of polymer nanocomposites, Science of the Total Environment 417–428, 76–86.

27 Vejerano, E. P. et al., 2013: Emissions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins, and Dibenzofurans from Incineration of Nanomaterials. Environmental Science & Technology 47: 4866–4874.

ii Tabelle aus: Möller, M. et al., 2013, Nanomaterialien: Auswirkungen auf Umwelt und Gesundheit, Seite 53, TA-Swiss 60/2013: Zentrum für Technikfolgen-Abschätzung, vdf Hochschulverlag AG an der ETH-Zürich. vdf.ethz.ch/service/3559/3560_Nanomaterialien_OA.pdf.