

# Nanotechnologien

## Arbeits- und Gesundheitsschutz



# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Definitionen und Bezeichnungen</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Eigenschaften</b>	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>Regulatorische Ansätze</b>	<b>10</b>
<b>5</b>	<b>Sicherheitsdatenblätter und Nanomaterialien</b>	<b>11</b>
<b>6</b>	<b>Information und Unterweisung</b>	<b>15</b>
<b>7</b>	<b>Potenzielle gesundheitliche Auswirkungen</b>	<b>16</b>
<b>8</b>	<b>Exposition am Arbeitsplatz und Messmethoden</b>	<b>20</b>
<b>9</b>	<b>Empfehlungen zum Schutz der Arbeitnehmerinnen/Arbeitnehmer</b>	<b>23</b>
<b>10</b>	<b>Literatur</b>	<b>24</b>

## **Autorinnen und Autoren:**

Dr. Eva Valic, AUVA HS

Mag<sup>a</sup> Reinhild Pürgy, ZAI

Dipl. Ing. Alexander Graff, ÖSBS

Dipl. Ing. Robert Piringner, AUVA HS

# 1 Einleitung

**Durch enorme Verkleinerungen oder synthetische Herstellung werden Nanopartikel auf atomarer, molekularer und makromolekularer Ebene erzeugt, die im Vergleich zu den Ursprungsmaterialien völlig andere Eigenschaften haben können. Dadurch eröffnen sich neue Möglichkeiten, Produkte wesentlich zu verbessern. Die Entwicklung der Nanotechnologie wird als eine neue industrielle Revolution bezeichnet. Die Herstellung und die Verwendung von Nanopartikel/Nanomaterialien nehmen rapid zu und stellen eine Herausforderung für den Arbeits- und Gesundheitsschutz dar.**

Jedoch, was auf der einen Seite einen gewünschten Effekt darstellt, kann im menschlichen Körper unerwünschte Nebenwirkungen hervorrufen. Einige Eigenschaften der Nanopartikel sind besonders besorgniserregend, z.B. die sehr hohe Reaktivität, die Fähigkeit durch die Körper- und Zellbarrieren durchzudringen und die Unlöslichkeit (Biopersistenz).

Zur Zeit sind die spezifischen toxikologischen Daten, um eine Risikoeinschätzung durchzuführen, unzureichend, da nur wenige Studien für einzelne Partikel vorliegen, die Expositionszeiten für mögliche chronische Effekte sehr kurz sind oder die Applikationswege in Tierversuchen nicht den realen Bedingungen in der Arbeitswelt entsprechen.

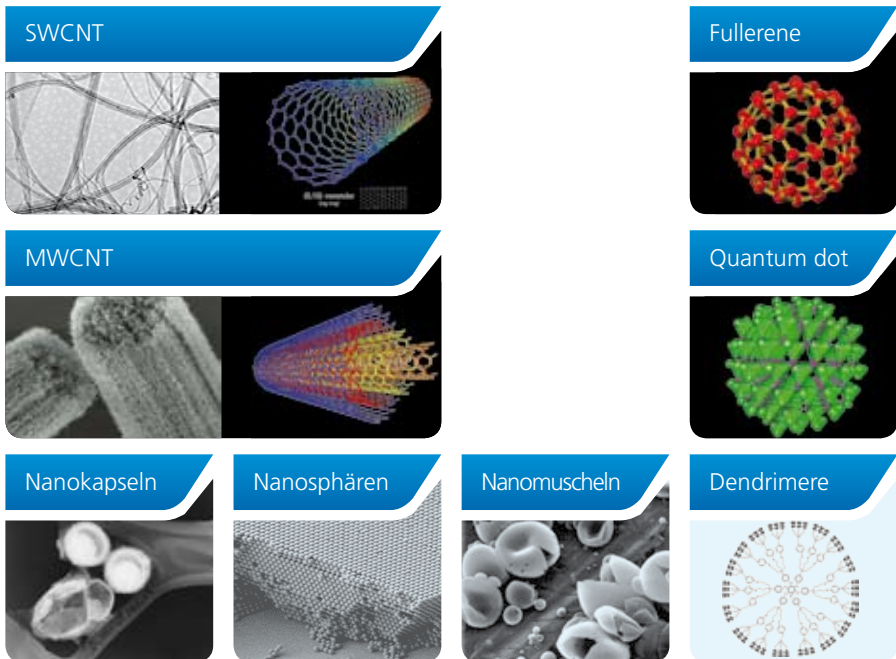
Neue Nanotechnologien, deren Herstellung und Anwendung sowie deren toxikologische Auswirkungen stellen derzeit eines der größten Forschungsgebiete weltweit dar. Literaturstudien zufolge sind in den letzten 10 Jahren um die 40.000 Forschungsstudien zu diesem Thema veröffentlicht worden.

## 2 Definitionen und Bezeichnungen

**Eingang sei auf die genauen Definitionen von Nanopartikel und ultrafeinen Partikel verwiesen, welche sich in der ISO/TS 27687 (1) finden.**

- Ultrafeine Stube bzw. ultrafeine Aerosol-Teilchen sind Stube mit Partikelgrößen von kleiner 100 nm. Diese Partikel entstehen vorwiegend durch Verbrennungsprozesse (CDNP - combustion-derived nanoparticles) oder bei der mechanischen Bearbeitung der Werkstoffe. Ultrafeine Partikel werden somit vorwiegend durch menschliche Tätigkeiten produziert (Dieselruß, Schweißrauch, Industrieruß (Carbon Black), Titandioxid, etc.), aber auch in einem gewissen Ausmaße in der Natur, z. B. durch Waldbrände und Vulkane.
- Nanopartikel (Überbegriff) sind Partikel, die eine GröÙe von kleiner 100 nm aufweisen. Diese Partikel werden wegen ihrer speziellen Eigenschaften künstlich hergestellt.
- Nanometer- ein Nanometer entspricht  $10^{-9} = 0,000000001$  Meter, ein Milliardstel Meter; nanos (griechisch) = Zwerg.
- Nanoobjekt ist ein Material mit einer, zwei oder drei Dimensionen im Nanobereich (< 100 nm).
  - Nanoplättchen - eine Dimension im Nanobereich
  - Nanostäbchen - zwei Dimensionen im Nanobereich
    - Nanodraht
    - Nanoröhre
    - Nanofaser
  - Nanopartikel - drei Dimensionen im Nanobereich.
- Nanomaterial ist ein Material mit einer oder mehreren Dimensionen oder inneren Strukturen (Nanoobjekte inkorporiert in einer Matrix oder einem Substrat) im Nanobereich (< 100 nm).
- Fullerene - sphärische Moleküle aus 28 bis 100 Kohlenstoffatomen, die häufigste Form ist  $C_{60}$  (Abbildung 1).

- Carbon Nanotubes (CNT)- Kohlenstoff Nanoröhrchen
  - Single-walled carbon nanotubes (SWCNT)- einschichtig
  - Multi-walled carbon nanotubes (MWCNT)- mehrschichtig.
- Organische Nanopartikel – z.B Polymer-Nanopartikel, Polystyrol, Poly(Isobutyl)-Cyanacrylat, Lipid-Nanopartikel sind abbaubar und werden vorwiegend als Medikamententräger verwendet.
- Nanokapseln, Nanosphären, Nanomuscheln, Dendrimere - aus organischen Polymer-Nanopartikel hergestellte Nanoobjekte, können auch aus unlöslichen Polymeren und mit einer modifizierbaren Oberfläche hergestellt werden. Sie werden als Medikamententräger zu Zielorganen oder Zellen verwendet.
- Quantum dots- Nanokristalle oder künstliche Atome z.B. CdSe/ZnS, werden in der medizinischen Diagnostik und Therapie verwendet.

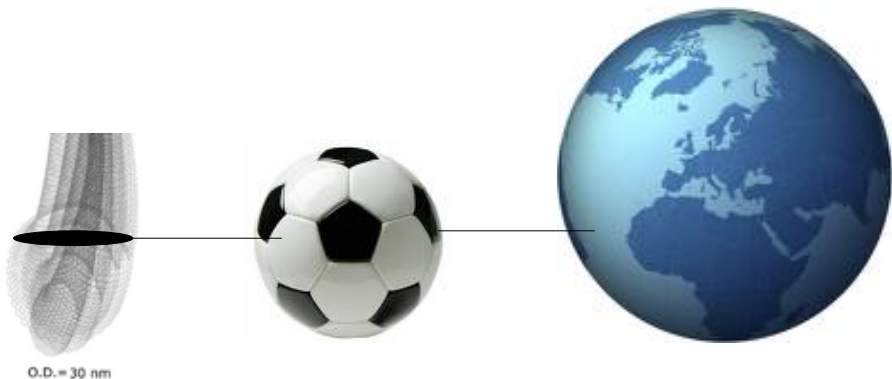


**Abbildung 1:** Einige Nanoobjekte, elektronenmikroskopische Bilder und Modelle.

### 3 Eigenschaften

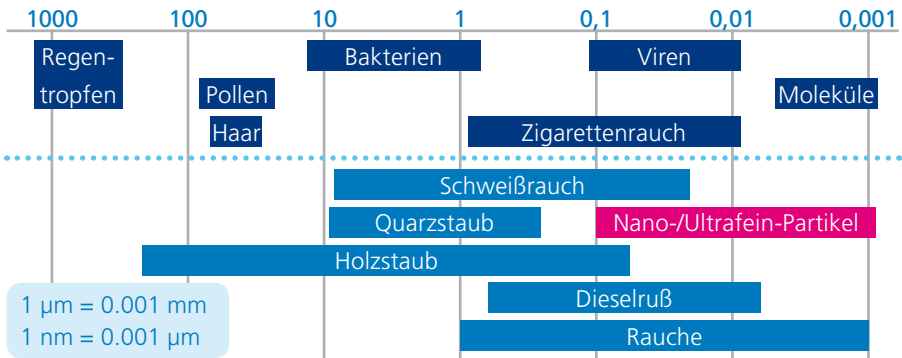
Durch Verbrennung erzeugte ultrafeine Partikel und synthetisch hergestellte Nanopartikel weisen auf Grund ihrer Größenordnungen im Prinzip ähnliche Grundeigenschaften auf (Abbildungen 2 und 3). Aus praktischen Gründen werden im weiteren Text nanoskalige Partikel als Nanopartikel bezeichnet.

Durch Verkleinerungen beziehungsweise synthetische Herstellung können Nanopartikel im Vergleich zu den Ursprungsmaterialien (z.B. Löslichkeit, Reaktivität, Leitung, optische und katalytische Eigenschaften) völlig andere physikalische und chemische Eigenschaften haben.



**Abbildung 2:** Ein Nanopartikel/Nanoobjekt verhält sich in der Größe zu einem Fußball, wie der Fußball zu Erde.

## Größenverteilung [ $\mu\text{m}$ ]



**Abbildung 3:** Verschiedene Aerosole auf der Größenskala.

Für die biologische Aktivität der Nanopartikel spielt deren enorm große und chemisch sehr spezifische und sehr aktive Oberfläche eine wichtige Rolle (Abbildung 4). Im Gegensatz zu größeren Stäuben (z. B. Schweißrauch, Holzstaub, PM 10, etc.) spielt die Masse eine untergeordnete Rolle. Dadurch ist auch die Gültigkeit der Staubgrenzwerte, die alle auf der Masse des Staubes basieren, in den genannten Dimensionen nicht mehr gegeben.

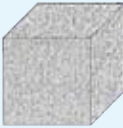
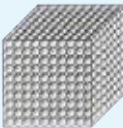

Am Arbeitsplatz oder in der Umwelt trägt die Fraktion  $<100 \text{ nm}$  des Staubes in der Gesamtstaubmasse nur einige Prozente bei, stellt jedoch mehr als 80% der gesamten Partikelzahl und Partikeloberfläche dar. Daher ist die Partikelanzahlkonzentration die maßgebliche Größe um ein Teilchenkollektiv beschreiben zu können.

Die Reaktivität der Oberfläche kann durch eine Beschichtung mit reaktiven Sauerstoffradikalen, Metallen, Endotoxinen, polycyclischen aromatischen Kohlenstoffen etc. erhöht werden. Bei Nanopartikel kann deren Reaktivität und somit deren Wirkung aber auch deren Toxizität durch gezielte chemische Manipulation der Oberfläche geändert werden.



## Zusammenhang: Partikelmasse, Partikelzahl und Oberfläche

Bei gleicher Masse → enorme Vergrößerung der Oberfläche durch Verkleinerung der Partikel

Gesamtmasse	1	1	1
Partikelgröße	0,01 $\mu\text{m}$	0,1 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$
Partikelzahl	1.000.000	1.000	1
			
Oberfläche eines Partikels	0,0001	0,01	1
<b>Gesamtoberfläche</b>	<b>100</b>	<b>10</b>	<b>1</b>

**Abbildung 4:** zeigt den Zusammenhang zwischen Partikelmasse, Partikelzahl und Oberfläche. Bei gleicher Masse von Partikel kommt es durch die Verkleinerung der Partikel zu einer enormen Vergrößerung der Oberfläche und somit der Reaktivität.

Nanopartikel sind aufgrund deren ausgeprägter Diffusionsfähigkeit und Brown'schen Bewegung sehr beweglich und sehr reaktiv und verbinden sich sofort nach dem Entstehen zu größeren Partikeln, sogenannten Agglomeraten und Aggregaten. In Agglomeraten sind Partikel schwach gebunden und leicht trennbar, bei Aggregaten jedoch wesentlich stärker verbunden. Dadurch entstehen größere Partikel, die aktive Oberfläche wird infolgedessen geringer, die Toxizität der Partikel sinkt. Das toxische Potential von Nanopartikeln ist umgekehrt proportional zu deren Größe, nach dem Motto: "Je kleiner, desto toxischer".

Da Nanopartikel fast keine Masse besitzen findet keine gravitationsbedingte Sedimentation statt, somit schweben Nanopartikel sehr lange Zeit in der Luft (bis 300 Stunden). Durch die ausgeprägte Reaktivität gehen Nanopartikel mit anderen in der Umgebungsluft vorhandenen chemischen Stoffen Verbindungen ein. Dadurch können sich in weiterer Folge deren physikalische und chemische Eigenschaften und somit die Toxizität verändern.

Nanopartikel können völlig unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften besitzen. Wie die einzelnen Partikel wirken, hängt von Parametern wie Größenverteilung, Partikelzahl, Partikelkonzentration, Morphologie, chemische Zusammensetzung, spezifische Partikeloberfläche, chemische Eigenschaften der Partikeloberfläche, Partikelreaktivität, kristalliner Struktur, hydrophilen/hydrophoben Charakter, Löslichkeit, postsynthetischen Modifikationen (z.B. Beschichtung der Partikel um eine Aggregation zu vermeiden) etc. ab. Daher kann nicht von gleichen biologischen Effekten und Risiken ausgegangen werden. Bei einer relevanten Exposition am Arbeitsplatz muss das Risiko einzeln beurteilt werden.

Die OECD arbeitet zurzeit an einem Testprogramm für Nanomaterialien. Die Prüfung von Nanomaterialien wird nach 50 Endpunkten durchgeführt, wobei Prüfungen der Identität, der physikalisch-chemischen Eigenschaften, der Abbaubarkeit in der Umwelt, der Umwelttoxikologie, der Säugetiertoxizität und der Arbeitssicherheit vorgesehen sind (Stand Oktober 2010).

Durch die rasante Entwicklung der Nanotechnologie finden Nanopartikel eine breite Ver- und Anwendung in der Industrie (Tabelle 1).

**Tabelle 1:** Einige Nanopartikel, deren spezifische Wirkungen/Eigenschaften und einige Anwendungen.

Nanoobjekt	Wirkungen/ Eigenschaften	Anwendungs- beispiele
Silber-Nanopartikel	Antimikrobielle Wirkung, Hemmung der Geruchsentwicklung	Klimaanlagenfilter, Kühlschränke, Staubsauger, Textilien
Titandioxid-Nanopartikel	Schmutzabweisend, selbstreinigend, wasserabweisend UV-Schutz	Textilien, Farben und Lacke, Reinigungsmittel, Kosmetika Sonnenschutz
Zinkoxid-Nanopartikel	UV-Schutz	Sonnenschutz
Kohlenstoff-Nanoobjekte -SWCNT -MWCNT -Fullerene	Strukturverstärkende Wirkung Quanteneffekte Antioxidanzien	Autoreifen, Sportgeräte, Knochenaufbau und -verstärkung nach Frakturen, orthopädische Implantate Prozessoren, Speichereinheiten Fullerene in Kosmetika und als Medikamententräger

Nanoobjekt	Wirkungen/ Eigenschaften	Anwendungs- beispiele
Ceroxid- Nanopartikel	Steigerung der Verbrennungseffizienz und Senkung der Schadstoffbildung	Dieselmotoren, Katalysatoren
Siliziumdioxid- Nanopartikel	Stabilität und Altersbeständigkeit, Feuerfestigkeit, Isolation, hohe Dichte, geringes Gewicht  Selbstreinigung, öl- und wasserabweisende Beschichtungen  Verbesserte Rieselfähigkeit, Sämigkeit, verringerte Haftfähigkeit	Baumaterialien, Füllmaterialien  Imprägnierungen, Versiegelungen, Reinigungsmittel, Glasfenster  Lebensmittelerzeugung
Aluminium- Nanopartikel	Oberflächenversiegelung  Oberflächenveredelung  Träger für Edelmetalle	Putzmittel  Sanitärkeramik  Abgaskatalysatoren
Keramik- Nanomaterial	Kratzfestigkeit, Glanzeffekt, Stabilität	Autolackierungen, Baumaterial, Sanitärbereich
Ton- Nanopartikel	Hohe Dichte Stabilitäts- und Geschmackserhaltung	Gas- und feuchtigkeitsdichte Folien Bierfässer

Man schätzt dass derzeit in Österreich über einige hundert Nanoprodukte am Markt erhältlich sind.

Diese Produkte kommen aus verschiedensten Kategorien (Stand 2009): Autbedarf (27), Baumaterialien (8), Beschichtungen (37) Farben und Lacke (13), Geräte (22), Heimtextilien (6), Imprägnierungsmittel (30), Kosmetik / Körperpflege (72), Lebensmittel i.w.S. (24), Medizin (30), Pflanzen und Boden (3), Reinigungsmittel (33), Sport / Outdoor (33), Textilien (73), Tierbedarf (5), Sanitärkeramiken (5), Dienstleistungen (3) und Direktvertrieb (10), Sonstiges (15).

## 4 Regulatorische Ansätze

**Das Ziel des modernen Arbeitsschutzes ist die „Prävention“. Maßnahmen zur Verhinderung/Verringerung der Wahrscheinlichkeit von gesundheitlichen Schädigungen oder Unfällen sind damit zentrales Anliegen des ArbeitnehmerInnenschutzes.**

Diesbezügliche Verpflichtungen treffen primär den/die Arbeitgeber/in, die in Bezug auf alle Aspekte, die die Tätigkeit der Arbeitnehmer/innen betreffen, für deren Sicherheit und Gesundheitsschutz zu sorgen haben. Damit diese Bemühungen effektive und nachhaltige Wirkungen zeigen, ist im Betrieb eine geeignete Arbeitsschutz-Organisation bereitzustellen. Präventivfachkräfte (Arbeitsmediziner/innen sowie Sicherheitsfachkräfte) unterstützen dabei den/die Arbeitgeber/in mit ihrer Expertise.

Die Rechtsvorschriften des Arbeitnehmer/innenschutzes sollen den Schutz des Lebens und der Gesundheit der Arbeitnehmer/innen bei ihrer beruflichen Tätigkeit gewährleisten. Vorschriften zum Schutz von arbeitenden Menschen betreffen neben allgemeinen Bestimmungen wie den Grundsätzen zur Gefahrenverhütung oder der Pflicht zur Ermittlung und Beurteilung der Gefahren und der Festlegung von Maßnahmen am Arbeitsplatz auch konkrete Bereiche wie z.B.:

- den Einsatz gefährlicher Maschinen und Werkzeuge
- den Umgang mit gefährlichen Arbeitsstoffen
- die Belastungen durch Arbeitsvorgänge und andere Einwirkungen wie z.B. Lärm
- die Gesundheitsüberwachung am Arbeitsplatz

Ein Auszug jener Rechtsvorschriften, die für den sicheren Umgang mit Nanomaterialien relevant sind, findet sich im Folgenden:

Das **ArbeitnehmerInnenschutzgesetz (ASchG)** gilt für die Beschäftigung von Arbeitnehmerinnen und Arbeitnehmer (alle Personen, die innerhalb eines Beschäftigungs- oder Ausbildungsverhältnisses tätig sind). Es trifft grundsätzliche Aussagen zu Sicherheit und Gesundheitsschutz am Arbeitsplatz. Im 4. Abschnitt dieses Gesetzes steht die Verwendung gefährlicher Arbeitsstoffe im Vordergrund. Für den Umgang mit Nanomaterialien am Arbeitsplatz gilt das ASchG.

Die **Grenzwerteverordnung (GKV)** legt fest, welche Konzentration eines gefährlichen Arbeitsstoffes am Arbeitsplatz keinesfalls überschritten werden darf (MAK Werte, TRK Werte). Derzeit gibt es keine spezifischen Grenzwerte für Nanomaterialien. Sofern die toxikologischen und arbeitsmedizinischen Kenntnisse dafür ausreichend sind, könnten solche jedoch hier verankert werden.

Die **Verordnung explosionsfähige Atmosphären (VEXAT)** regelt den Explosionsschutz am Arbeitsplatz.

Auch die Umsetzung des Chemikalienrechtes (**REACH-Verordnung, CLP-Verordnung**) wird in der Praxis auf den ArbeitnehmerInnenschutz in Österreich Auswirkungen haben, was auch im nächsten Kapitel näher beschrieben wird.

## 5 Sicherheitsdatenblätter und Nanomaterialien

**Sicherheitsdatenblätter sind die wichtigste Informationsquelle über chemische Produkte in der Lieferkette. Hier finden Anwender und Weiterverarbeiter eine Fülle von Daten und Informationen, die sie für den sicheren Umgang mit dem chemischen Produkt im Betrieb brauchen.**

Nach der REACH-Verordnung (EU) Nr. 1907/2006 müssen gefährliche Stoffe registriert werden – das gilt prinzipiell auch für Nanomaterialien (ausgenommen in Lebensmitteln, Kosmetika und Arzneimitteln), wenn mehr als eine Tonne pro Jahr hergestellt wird. Die Registrierung eines Stoffes in Abhängigkeit von der Partikelgröße – auch wenn unterschiedliche Stoffeigenschaften gegeben sind – ist derzeit nicht explizit gefordert.

Das weltweit gültige GHS-Kennzeichnungssystem für chemische Produkte und Stoffe – umgesetzt in der EU durch die CLP-Verordnung Nr. 1272/2008 – kennt ebenfalls keine eigenen Kennzeichnungsvorschriften oder –merkmale für Nanomaterialien.

Dass die bestehende Rechtslage nicht ausreichend ist, hat das EU-Parlament im Jahr 2009 festgestellt. Damit sind in Zukunft nanospezifische Regelungen – z.B. ergänzend in REACH oder CLP – zu erwarten.

Derzeit sind Sicherheitsdatenblätter gemäß der REACH-Verordnung (EU) Nr. 1907/2006, geändert durch die Verordnung (EU) Nr. 435/2010 auszustellen. Diese EU-Verordnungen enthalten aber keine Hinweise, welche speziellen Informationen in Sicherheitsdatenblättern zu Nanomaterialien anzugeben sind.

Daher ist es für den Anwender schwierig, wenn nicht unmöglich, an Hand der Sicherheitsdatenblätter festzustellen, ob das vorliegende Produkt Nanomaterial enthält. Auch eine Produktbezeichnung, die das Wort "Nano" enthält, ist keine Garantie, dass wirklich Nanomaterial im Produkt enthalten ist.

Die nachgeschalteten Anwender in der Lieferkette – Händler, Weiterverarbeiter, Verwender, Konsument – sind daher ohne klare Regelung in den EU-Verordnungen auf die freiwillige Deklaration der Hersteller angewiesen. Im Sinne des Vorsorgeprinzips (vorbeugende Maßnahmen, bevor Unfälle, Erkrankungen oder Gesundheitsbeschwerden auftreten) sind die Hersteller von Nanomaterialien aufgefordert, die erforderlichen Informationen bezüglich im Produkt enthaltener Nanomaterialien auf der Produktkennzeichnung, besonders aber im Sicherheitsdatenblatt anzuführen. Verantwortungsvoller Umgang mit Produkten, die Nanomaterialien enthalten, ist für Anwender und Konsumenten nur auf Grundlage aussagekräftiger Daten und Informationen möglich; nur auf Grund ausreichender Informationen ist die Umsetzung geeigneter Risikominderungsmaßnahmen seitens der Anwender zu erwarten.

Sicherheitsdatenblätter für Produkte mit Nanomaterialien sollten über die vorgegebenen Daten hinaus folgende Informationen enthalten:

- chemische Bezeichnung des Nanomaterials und Deklaration als Nanomaterial (Anmerkung: Stoffe werden auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung erfasst und mit Ordnungszahlen wie z.B. CAS-Nummern versehen; für einen Stoff gibt es eine CAS-Nummer – eine zweite CAS-Nummer für denselben Stoff mit einer nanoskaligen Partikelgröße ist derzeit nicht generell vorgesehen).

- Partikelgröße, Partikelgrößenklassen, Oberfläche, Agglomerations- oder Zerfallverhalten
- chemisch physikalische Eigenschaften des Nanomaterials wie Löslichkeit, Brennbarkeit, Explosionsfähigkeit (Anmerkung: üblicherweise ist die Mindestzündenergie bei Nanomaterialien reduziert), Reaktionsfähigkeit (z.B. mit Wasser, Säuren, Sauerstoff), katalytische Eigenschaften, Selbstentzündlichkeit an Luft
- Bioverfügbarkeit, Phagozytierbarkeit
- wenn vorhanden, Luftgrenzwerte wie DNEL (derived no effect levels nach REACH) – Werte; alternativ zu Messungen der Partikelanzahl und –größe oder der Oberfläche können auch wirkungsbezogene biotechnologische Messungen (z.B. Interleukinausschüttung von Zellkulturen menschlicher Lungenfibroblasten) vorgenommen werden
- spezifische Nanomaterial-bezogene Hinweise zur sicheren Lagerung, Handhabung, Entsorgung, persönlichen Schutzausrüstung und zum Verhalten bei Vorfällen
- spezifische toxikologische Daten, die bei Vorliegen des Stoffes in nanoskaliger Form zusätzlich zu beachten sind, z.B. hinsichtlich Asthma-, Allergie-, Krebserkrankungen sowie Erbgutschädigung

Auf den Leitfaden des deutschen VCI (Verband der chemischen Industrie e.V.) zur "Informationsweitergabe in der Lieferkette beim Umgang von Nanomaterialien über das Sicherheitsdatenblatt" als freiwillige Selbstverpflichtung der Hersteller wird hingewiesen (download unter [www.vci.de](http://www.vci.de) möglich).

Zur Bestimmung des Gesundheitsrisikos von Nanomaterialien kann folgende Tabelle als Hilfestellung herangezogen werden:

**Tabelle 2:** Hilfestellung zur Risikobeurteilung

Risiko- klasse	Risikokategorie				
	Eigenschaften des Nanomaterials	Einatem- barkeit	Expositionshö- he (Orientie- rungshilfe)	Expositi- onsdauer	Fachwissen, Information, Unterweisung
hoch	1) löslich +unlöslich mit Eigenschaften wie CMR, akut, chronisch toxisch, ätzend, sensibilisierend, organschädigend  2) unlöslich, nicht phagozytierbar oder phagozytierbar mit gesundheitsschädlichen Eigenschaften	1) Pulverform: offene Manipulation, auch mit Absaugung  2) flüssige Form: Versprühen oder Nebelbildung, auch mit Absaugung	Grenzwert überschritten oder kein Grenzwert vorhanden und Konzentration der Nanopartikel deutlich über der Hintergrundkonzentration* (> 2-fach)	tägliche Exposition möglich (nur Arbeitstage); Vorfälle mit Freisetzung	kein Fachwissen; nur Information oder nur Unterweisung oder keines von beiden
mittel	1) unlöslich ohne gesundheitsschädliche Eigenschaften (wenn phagozytierbar)  2) löslich mit gesundheitsschädlichen Eigenschaften (gesundheitsschädlich, reizend, Aspirationsgefahr)	Abrieb von Granulat, Spritzer von Flüssigkeiten	Grenzwerte eingehalten oder Konzentration der Nanopartikel max. bis zur 2-fachen Hintergrundkonzentration*	fallweise (> tägliche) Exposition möglich	mittleres Fachwissen; Information und Unterweisung
niedrig	löslich ohne gesundheitsschädliche Eigenschaften	fest gebunden oder agglomeriert – Freisetzung der Nanopartikel unwahrscheinlich; geschlossene Verfahren; Labor: Abzug bzw. Glove-Box	Grenzwert deutlich unterschritten oder Konzentration der Nanopartikel nahe der Hintergrundkonzentration* (max. +10%)	Exposition bei normaler Arbeit nahezu ausgeschlossen	hohes Fachwissen (Experte/in); Information und Unterweisung

\* Hintergrundkonzentrationen sind primär in der Zuluft, wenn das nicht möglich ist, in der Umgebung des Betriebes auf der dem Wind zugewandten Seite zu bestimmen. Als durchschnittliche Hintergrundkonzentration kann ein Wert von 20.000 Nanopartikel/cm<sup>3</sup> angenommen werden. Liegt die Hintergrundkonzentration höher als 20.000 Partikel/cm<sup>3</sup> sind zur tatsächlich gemessenen Hintergrundkonzentration zur Beurteilung der Risikoklasse hoch 20.000 Partikel/cm<sup>3</sup> zu addieren.



Es sollen primär möglichst ungefährliche Nanomaterialien eingesetzt werden. In Abhängigkeit von der Zuordnung zu den Risikoklassen sind Risikominderungsmaßnahmen zu setzen (vgl. Kapitel 8). Es ist anzustreben, für die in der Tabelle angegebenen Risikokategorien Einatembarkeit, Expositionshöhe, Expositionsdauer, Fachwissen, Information, Unterweisung durch geeignete Risikominderungsmaßnahmen die niedrigste Risikoklasse zu erreichen.

## 6 Information und Unterweisung

**Arbeitnehmer/Arbeitnehmerinnen müssen nachweislich und wiederholt, in verständlicher Sprache, eventuell in Muttersprache, über die bestehenden Gefahren und sachgemäße Handhabung von Schutzmaßnahmen unterwiesen werden. Empfohlen wird, entsprechende Informationen in Betriebsanweisungen schriftlich festzuhalten.**

Beim derzeitigen sich rasch weiterentwickelnden Wissensstand über die potentiellen gesundheitlichen Risiken von Nanomaterialien soll als oberstes Prinzip gelten, den **direkten Kontakt mit diesen Materialien am Arbeitsplatz zu vermeiden**.

Bei Nanomaterialien am Arbeitsplatz handelt es sich um völlig unterschiedliche Arbeitsstoffe mit verschiedenen physikalischen, chemischen und toxiologischen Eigenschaften. Es ist daher wichtig, den Arbeitnehmern/Arbeitnehmerinnen im Rahmen von Schulungen und Unterweisungen möglichst spezifische Informationen über die eingesetzten Arbeitsstoffe, über die von ihnen ausgeführten Tätigkeiten und Arbeitsschritte, die zu einer inhalativen, dermalen oder oralen Aufnahme führen können, zu vermitteln.

Geeignete Informationen über die sichere Handhabung finden sich grundsätzlich in Sicherheitsdatenblättern und anderen Herstellerinformationen. Es kann jedoch auch nötig sein, zusätzliche, spezifische Informationen über die verwendeten Nanomaterialien von Herstellern/Herstellerinnen oder Importeuren/Importeurinnen einzuholen.

## 7 Potenzielle gesundheitliche Auswirkungen

**Während ultrafeine Stäube wie Titandioxid, Industrieruß (Carbon Black) und Verbrennungsnebenprodukte wie Dieselruß oder Schweißrauche seit Jahrzehnten eine relevante Exposition am Arbeitsplatz darstellen, sind neue Nanopartikel erst am Beginn der Herstellung und Verwendung.**

Viele Nanopartikel und Nanomaterialien werden vorerst nur in Labors unter Forschungsbedingungen verwendet. Toxikologische Daten über neue Nanopartikel sind auf Grund von einer rasanten Entwicklung in diesen Branchen derzeit nicht vollständig.

Für eine Risikobeurteilung notwendige toxikologische Daten stammen derzeit größtenteils aus der Forschung über ultrafeine Partikel. Eine sichere Risiko-Extrapolation zu den Nanopartikel ist derzeit noch nicht möglich, da es sich teilweise um völlig unterschiedliche Strukturen und physikalisch-chemische Eigenschaften handelt.

Die biologischen Effekte und potenziellen gesundheitlichen Risiken von Nanopartikeln hängen vorwiegend von deren hohen Reaktivität, der Fähigkeit durch die Körper- und Zellbarrieren durchzudringen und deren Unlöslichkeit (Biopersistenz) ab. Besonders besorgniserregend sind biopersistente Nanofasern, weil eine Analogie zu Asbestfasern gegeben sein kann.

Eine mögliche Aufnahme in den Körper hängt vor allem davon ab, in welcher Art und Weise sie in der Umgebung vorliegen - als freie, in der Luft schwebende Partikel oder gebunden an andere Substanzen in Form einer Matrix. Lebenszyklusanalysen von Nanomaterialien rechnen mit einer eventuellen Herauslösung aus der Matrix über die Zeit und damit mit einem möglichen Eintritt in die Umwelt.

## Aufnahme, Verteilung

Freie Nanopartikel können über mehrere Wege in den menschlichen Körper gelangen. Der häufigste Weg ist über die Luft beim Einatmen (inhalativ).

Nanopartikel gelangen in den Atemtrakt, setzen sich, in Abhängigkeit von deren Größe, unterschiedlich in den Bereichen von der Nase bis zu den Lungenbläschen ab (Deposition) und passieren die biologischen Membranen (Penetration/Translokation). Somit gelangen sie ins Blut und verteilen sich im Körper. Das Bestehen einer chronischen Lungenkrankheit kann diese Prozesse wesentlich verstärken.

Man konnte nachweisen, dass die an der Nasenschleimhaut deponierten Mangan-Nanopartikel direkt über den Riechnerv (Nervus olfaktorius) das Gehirn erreicht haben.

Nanopartikel können auch durch kontaminierte Hände über den Mund eingenommen und danach durch die Darmbarriere systematisch aufgenommen werden. Nanopartikel werden zunehmend als Nahrungsmittelzusatzstoffe oder Medikamententräger verwendet, somit wird zukünftig die Aufnahme dieser Partikel durch die gesunde oder entzündete Darmschleimhaut immer mehr an Bedeutung gewinnen.

Die Daten über die Aufnahme über die Haut sind derzeit widersprüchlich. Einige Studien mit den Metalloxiden  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZnO}$  in Nanoform, die als UV-Schutz in Sonnenschutzkosmetik verwendet werden, haben an Hautmodellen gezeigt, dass die Haut eine sehr gute Barrierefunktion hat. Es konnte jedoch eine Resorption durch die Haut in einem in vivo-Modell an Schweinen und Mäusen nachgewiesen werden.

In der Medizin werden lösliche Nanomaterialien als Medikamenten- und Kontrastmittelträger in die Vene oder direkt in den Tumor/Organe verabreicht.

## Ausscheidung

Lösliche Nanopartikel können am Eintrittsort (Atemwege, Schleimhäute, Haut) gelöst werden und dort lokal wirken.

Die unlöslichen Partikel werden aus der Lunge über zwei spezifische Reinigungsmechanismen entsorgt. Nanopartikel, die in den Atemwegen an der Schleimhaut haften bleiben, werden mit dem Schleim durch Flimmerhärchen innerhalb 24 Stunden hinauftransportiert und ausgehustet oder verschluckt. In den Lungenbläschen werden die Partikel durch Reinigungszellen (Makrophagen) gefressen und über die Lymphwege in einer Zeitspanne von bis zu 700 Tagen entsorgt.

Die im Blut zirkulierenden Nanopartikel werden von ähnlichen Fresserzellen in verschiedenen Organen (vorwiegend Leber, Milz, Knochenmark, Lymphknoten) aufgenommen und akkumulieren dort.

Eine schnelle Ausscheidung über die Niere konnte bei einigen Nanopartikeln in der Größe  $< 5$  nm nachgewiesen werden. Ein Ausscheidungsweg über die Galle in den Darm und weiter über den Stuhl wurde auch bei einigen Nanopartikeln bestätigt.

Die Akkumulation biopersistenter Nanopartikel im Körper und damit verbundene mögliche chronische Effekte könnten ein erhebliches Gefahrenpotenzial beinhalten.

## Gesundheitliche Effekte von Nanopartikel

Anlehnend an den gesundheitlichen Auswirkungen von ultrafeinen Partikel besteht ein realer Verdacht, dass die Nanopartikel potenziell schädliche Wirkungen aufweisen. Da die Nanopartikel völlig unterschiedliche Strukturen, Eigenschaften und Wirkungen haben können, müssen für diese Partikel eigene toxikologische Tests und Risikoeinschätzungen durchgeführt werden.

Nanopartikel können im Körper resorbiert werden, durch die biologischen Membranen bis in den Zellkern durchdringen und die Zellen, Zellorganellen und das Erbgutmaterial schädigen. Im Tierversuch wurde gezeigt, dass sie Entzündungen, Granulome, Fibrosen, Gefäßschädigungen oder Thrombosen

verursachen können. Diejenigen die plazentagängig sind, können fruchtschädigend wirken. Das alles bedeutet, dass bei einer Arbeitsplatzexposition mit potentiellen gesundheitlichen Effekten bei den Arbeitnehmerinnen/Arbeitnehmern gerechnet werden kann.

Vom besonderen Interesse ist natürlich, ob Nanopartikel Krebs bei Menschen verursachen können. Diese Befürchtung wurde bei Kohlenstoff-Nanoröhrchen bestätigt. Es konnte im Tierversuch bei Mäusen nach einer Injektion von Kohlenstoff-Nanoröhrchen in die Bauchhöhle ein asbesttypischer Tumor, ein Mesotheliom nachgewiesen werden. Kohlenstoff-Nanoröhrchen können eine strukturelle Ähnlichkeit mit Asbestfasern und künstlichen Mineralfasern aufweisen.

## **Zusammenfassung**

Nanopartikel sind potentiell zelltoxisch, inflammatorisch, reproduktionstoxisch, gentoxisch und kanzerogen. Da enorm viele unterschiedliche Arten von Nanopartikeln bestehen soll eine Generalisierung der Toxizität vermieden werden.

Derzeit ist bei vielen Nanopartikeln keine vollständige Risikoeinschätzung möglich. Es wird vermutlich noch Jahre dauern, bis genügend Daten für die Risikoeinschätzungen vorliegen. Beim Menschen sind derzeit keine berufsbedingten Erkrankungen durch künstlich erzeugte Nanopartikel bekannt.

## 8 Exposition am Arbeitsplatz und Messmethoden

**Ultrafeine Stäube stellen schon seit Jahrzehnten eine relevante Exposition am Arbeitsplatz dar. Die Exposition gegenüber Nanopartikeln an Arbeitsplätzen ist in vielen Fällen während des Herstellungsprozesses weniger wahrscheinlich, da es sich um geschlossene Reaktoren, die oft im Unterdruck betrieben werden, bzw. um gekapselte Anlagen handelt.**

Eine Luftkontamination während des Herstellungsprozesses kann insbesondere an Schnittstellen wie Abfüllung, bei den Probenahmen, bei Reinigungs- und Wartungsarbeiten sowie bei Störungen stattfinden. Auch während weiterer Anwendungen der Nanopartikel in verschiedenen Industriebranchen oder in Forschungslabors ist eine Arbeitsplatzexposition wahrscheinlich. In diesen Betrachtungen dürfen aber auch die offenen Systeme nicht außer Acht gelassen werden.

Um eine genaue Arbeitsplatzexposition gegenüber Nanopartikeln einschätzen zu können, ist es notwendig, die Umwelt- und Hintergrundbelastung mit ultrafeinen Stäuben durch andere Produktionsschritte oder Straßenverkehr zu bestimmen und vom Nanopartikel-Messwert abzuziehen. Die Messung der Nanopartikel ist durch ISO/TR 27628 2007 (1) normiert.

Zur Messung der Nanopartikel werden vorwiegend stationäre Geräte eingesetzt, die die Partikelanzahl bzw. die Oberfläche des Teilchenkollektivs in der Luft am Arbeitsplatz bestimmen. Dabei handelt es sich um sehr aufwändige und teure Geräte, die nur durch erfahrenes Fachpersonal zu bedienen sind.

Am häufigsten wird die Gesamtzahl der Partikel mit einem Kondensationskernzähler CPC (Condensation Particle Counter) gemessen. Es wird die Partikelanzahl, nicht aber die Partikelgröße oder die chemische Zusammensetzung ermittelt. Mit dem SMPS-Gerät (Scanning Mobility Particle Sizer) ist es möglich, die Nanopartikel nach Größenverteilung im Größenbereich von 3 bis 800 nm zu messen (Abbildung 5). Eine direkte Oberflächenmessung wird mit dem DC (Diffusion charger) oder ELPI (Electrical Low Pressure Impactor) Gerät durchgeführt. Die chemische Analyse der Nanopartikel wird mittels

Aerosol-Massenspektroskopie durchgeführt. Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie (TEM/REM) kann die Größe, Morphologie und Struktur der Nanopartikel bestimmt werden. Für schnelle Übersichtsmessungen stehen unter anderem kleine tragbarer Kondensationskernzähler zu Verfügung. Am Markt gibt es vereinzelt tragbare personenbezogene Messgeräte.



**Abbildung 5:** SMPSTM<sup>™</sup> -Gerät (Scanning Mobility Particle Sizer) der Firma TSI.

Da die gesundheitsrelevanten Daten, welche sich auf Nanopartikel am Arbeitsplatz beziehen, noch keine abschließende Gefährdungsbeurteilung ermöglichen, sind diese noch Gegenstand intensiver wissenschaftlicher Untersuchungen. Im Gegensatz zu anderen inhalativen Schadstoffen am Arbeitsplatz (siehe Grenzwertverordnung) existieren in Folge dessen für ultrafeine Aerosol-Teilchen und Nanopartikel noch keine Grenzwerte.

Neben der Ermittlung der Konzentration von Nanopartikel in der Luft am Arbeitsplatz ist es unumgänglich, auch alle weiteren inhalativen Schadstoffe zu erfassen und zu beurteilen, um einen möglichst vollständigen Überblick zu erhalten.

**Tabelle 3:** Beispiele für Partikelkonzentrationen an verschiedenen Arbeitsplätzen sowie im Umweltbereich.

Arbeitsplatz	Anzahlkonzentration (N/cm <sup>3</sup> )
Herstellung von Carbon-Nanotubes: Geschlossene Anlage	2.000 – 3.000 *
Herstellung von Carbon-Nanotubes: Händische Manipulation	7.000 *
Verarbeitung von Carbon-Nanotubes: Extruder	15.000 *
Herstellung von Hartmetallpulver	10.000 *
Chemie: Produktion	80.000 **
Chemie: Herstellung von Nanotubes	bis 41.000 **
Laborbereich	1.500 – 3.500 **
Zum Vergleich typische Umweltkonzentrationen:	
Waldrand	3.000
Klimatisiertes Gebäude	3.000 – 5.000
Städtischer Hintergrund	10.000 – 50.000
Zigarette	200.000 – 300.000
Dieselabgas ungefiltert	50.000.000

\* Messungen Österreichische Staub-(Silikose-) Bekämpfungsstelle (ÖSBS), Leoben

\*\* Nanomaterialien: Arbeitsschutzaspekte; LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Oktober 2009.



## 9 Empfehlungen zum Schutz der Arbeitnehmerinnen/Arbeitnehmer

**Spezielle Regelungen für Nanopartikel liegen nicht vor. Es gelten, wie für alle anderen chemischen Stoffe, die grundlegenden gesetzlichen Regelungen.**

In der Mitteilung der Kommission der Europäischen Gemeinschaft „Regelungsaspekte bei Nanomaterialien“ (2) wird betont, wenn das volle Ausmaß einer Gefährdung unbekannt ist, die Bedenken jedoch so groß sind, dass Risikomanagementmaßnahmen als notwendig erachtet werden, wie es derzeit bei den Nanomaterialien der Fall ist, müssen die Maßnahmen auf dem Vorsorgeprinzip gründen.

Da die spezifischen und allgemeinen Staubgrenzwerte für Nanopartikel nicht gelten, ist bis zur Festlegung spezifischer Grenzwerte für Nanopartikel eine Minimierung der Exposition notwendig.

Die Vermutung, dass die gängigen Filtermasken Nanopartikel nicht filtern können, hat sich nicht bestätigt. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass Partikel < 300 nm auf Grund ausgeprägter Brownscher Molekularbewegung und elektrostatischer Kräfte sehr gut mit gängigen Partikelfiltern (mindestens Filterklasse P2) abgeschieden werden.

Die Festlegung der Schutzmaßnahmen soll nach dem Schutzstufenkonzept erfolgen:

- 1) Substitutionsmöglichkeit oder Bindung des staubförmigen Materials in flüssigen, pastösen oder festen Medien.
- 2) Technische Schutzmaßnahmen: dem Stand der Technik entsprechende geschlossenen Apparaturen oder Absaugungsanlagen direkt an der Entstehungsstelle der Stäube.
- 3) Organisatorische Schutzmaßnahmen: Beschränkung der Anzahl exponierter Arbeitnehmern/Arbeitnehmerinnen, Zugangsbeschränkung zu exponierten Bereichen, ausreichende allgemeine arbeitshygienische Maßnahmen.

4) Personenbezogene Schutzmaßnahmen: erst bei nicht ausreichenden technischen und organisatorischen Schutzmaßnahmen müssen persönliche Schutzmaßnahmen wie Atemschutz (z.B. Atemschutzmasken P2, FFP2, P3, FFP3), Schutzbrillen mit Seitenschutz, Schutzbekleidung oder Handschuhe gesetzt werden.

Bei speziellen Eigenschaften der Nanopartikel wie z.B. Brand- und/oder Explosionsgefahr sind zusätzlich spezifische Schutzmaßnahmen zu treffen.

## 10 Literatur

1) *ISO/TR 27628: Workplace atmospheres. Ultrafine, nanoparticle and nanostructured aerosols. Inhalation exposure characterization and assessment*, 2007 ([www.iso.org](http://www.iso.org))

2) *Mitteilung der Kommission der Europäischen Gemeinschaft „Regelungsaspekte bei Nanomaterialien“*, SEK (2008) 2036 (<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2008:0366:FIN:de:PDF>)

### Weiterführende Literatur:

*Leitfaden für Tätigkeiten mit Nanomaterialien am Arbeitsplatz*, BAuA, 2007 ([http://www.baua.de/nn\\_44628/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/Nanotechnologie/pdf/Leitfaden-Nanomaterialien.pdf](http://www.baua.de/nn_44628/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/Nanotechnologie/pdf/Leitfaden-Nanomaterialien.pdf))

*Österreichischer Aktionsplan Nanotechnologie*; Lebensministerium, Dezember 2009 (<http://umwelt.lebensministerium.at>)

### Weiterführende Links:

[www.nanopartikel.info](http://www.nanopartikel.info)

[www.issa.int/prevention/chemistry/nanotechnology](http://www.issa.int/prevention/chemistry/nanotechnology)

[www.dguv.de/ifa/nano](http://www.dguv.de/ifa/nano)

[webnet.oecd.org/NanoMaterials](http://webnet.oecd.org/NanoMaterials)

[GoodNanoGuide.org](http://GoodNanoGuide.org)

[www.suva.ch/nanopartikel](http://www.suva.ch/nanopartikel)



Bitte wenden Sie sich in Fragen des Gesundheitsschutzes und der Sicherheit bei der Arbeit an den Unfallverhütungsdienst der für Sie zuständigen Landesstelle

### **Wien, Niederösterreich und Burgenland**

UVD der Landesstelle Wien  
Webergasse 4, 1203 Wien  
Telefon +43 1 331 33-0

UVD der Außenstelle St. Pölten  
Kremser Landstraße 8  
3100 St. Pölten  
Telefon +43 2742 25 89 50-0

UVD der Außenstelle Oberwart  
Hauptplatz 11, 7400 Oberwart  
Telefon +43 3352 353 56-0

### **Salzburg, Tirol und Vorarlberg**

UVD der Landesstelle Salzburg  
Dr.-Franz-Rehrl-Platz 5  
5010 Salzburg  
Telefon +43 662 21 20-0

UVD der Außenstelle Innsbruck  
Ing.-Eitzel-Straße 17  
6020 Innsbruck  
Telefon +43 512 520 56-0

UVD der Außenstelle Dornbirn  
Eisengasse 12, 6850 Dornbirn  
Telefon +43 5572 269 42-0

### **Steiermark und Kärnten**

UVD der Landesstelle Graz  
Göstinger Straße 26  
8021 Graz  
Telefon +43 316 505-0

UVD der Außenstelle  
Klagenfurt  
Waidmannsdorfer Straße 35  
9021 Klagenfurt am Wörthersee  
Telefon +43 463 58 90-0

### **Oberösterreich**

UVD der Landesstelle Linz  
Garnisonstraße 5, 4017 Linz  
Telefon +43 732 23 33-0

# **Nano- technologien**

## Arbeits- und Gesundheitsschutz