

# Risikogruppierung für Nanomaterialien am Arbeitsplatz

C. Schumacher, B. Oeffling, C. Möhlmann

**Kurzfassung** Am 26. April 2018 beschloss der europäische REACH-Regelungsausschuss, die Registrierungsanforderungen und Bewertung von Nanomaterialien im Kontext der REACH-Verordnung anzupassen. Die sich daraus ergebenden neuen Anforderungen sollen in den Anhängen der REACH-Verordnung in diesem Jahr konkretisiert werden. Fest steht schon jetzt, dass Nanomaterialien mit ähnlichen Eigenschaften in Kategorien zusammengefasst bewertet werden können. Im hier vorgestellten Projekt nanoGRAVUR wurde untersucht, wie sich für die Risikoeermittlung Klassengrenzen und Gruppen festlegen lassen. Neben Material- und Freisetzungseigenschaften wurde die Exposition bei ausgewählten Bearbeitungsprozessen an Arbeitsplätzen untersucht. Für die Risikobewertung bei Tätigkeiten mit Nanomaterialien am Arbeitsplatz werden Möglichkeiten zur Strukturierung der Ermittlung vorgeschlagen.

## Risk grouping for nanomaterials at the workplace

**Abstract** On 26 April 2018, the European REACH regulatory committee voted to amend the registration requirements and assessment arrangements for nanomaterials in the context of the REACH Regulation. The new requirements resulting from this decision are to be detailed this year in the annexes of the REACH regulation. It has already been determined that nanomaterials sharing similar properties can be grouped in categories for the purposes of assessment. The nanoGRAVUR project presented here examined how class boundaries and groups can be determined for risk assessment purposes. The project examined the properties of materials and characteristics of their release, and workplace exposure to them during selected forms of processing. Means of structuring the assessment are proposed for evaluation of the risk arising during tasks involving nanomaterials at the workplace.

## 1 Einleitung

Die Anwendung von Nanotechnologie am Arbeitsplatz entwickelt sich in verschiedenen Industriebereichen (u. a. in der chemischen Industrie, Elektronik, Medizintechnik) rasant und auch für die Regulation und Sicherheitsforschung war 2018 ein sehr produktives Jahr in Bezug auf Nanomaterialien. Seit Beginn der 2000er-Jahre verfolgt das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), inwieweit Nanomaterial am Arbeitsplatz freigesetzt oder Beschäftigte exponiert werden können und stellt neben seinen fachspezifischen Internetseiten seit 2014 das Nano-Portal der DGUV zur Verfügung [1; 2]. Seit Dezember 2018 vermittelt zudem die Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) in der Web-Dokumentation „Staub von morgen“, warum es wichtig ist, neue Stoffe gründlich zu untersuchen [3] und schlägt somit eine Brücke zum Nano-Portal mit seinen Nanorammen [2]. Einige der gezeigten Inhalte und Empfehlungen der BAuA für sicheres Arbeiten mit Nanomaterial am Arbeitsplatz wurden in gemeinsamen Aktionen und Projekten mit

Partnern aus dem Bereich der Unfallversicherung, wie dem IFA, dem Institut für Gefahrstoff-Forschung (IGF) oder der Schweizerischen Unfallversicherungsanstalt (Suva), erarbeitet. Meldungen wie „Das Nanocellulose-Ohr aus dem 3-D-Drucker“ und das mit 1 Mrd. Euro geförderte Projekt „Graphene Flagship“ mit seinen 150 Forschungsgruppen aus 23 Staaten lassen den Schluss zu, dass den Themen 3-D-Druck und Graphen in den nächsten Jahren besondere Aufmerksamkeit zukommen könnte [4 bis 9]. Die wichtigsten Impulse für den Arbeitsschutz dürften sich aber aus der Anpassung der REACH-Verordnung und den hieraus resultierenden neuen Anforderungen an eine bessere Informationsweitergabe in Bezug auf Nanomaterialien ergeben [10]. Bis zum 1. Januar 2020 (Stand: März 2019) haben die Hersteller, Importeure und nachgeschaltete Anwendende – wie auch die Regulatoren – Zeit, diese neuen Anforderungen umzusetzen. Die Erwartung ist, dass sich dank der Klarstellung die Erfassung der Daten und die Risikobewertung für die unter REACH registrierten oder künftig zu registrierenden Stoffe und Gemische in Nanoform verbessern. Die Nanoform ist definiert als Form eines natürlichen oder hergestellten Stoffes, der Partikel in ungebundenem Zustand, als Aggregat oder als Agglomerat enthält und bei dem mindestens 50 % der Partikel in der Anzahlgrößenverteilung ein oder mehrere Außenmaße (Länge, Breite, Höhe) im Bereich von 1 bis 100 nm aufweisen. Zudem zählen auch Fullerene, Graphenflocken und einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren dazu.

Im Interesse der Anwendbarkeit und Verhältnismäßigkeit soll berücksichtigt werden, dass Stoffe in Nanoform, die vergleichbare Eigenschaften aufweisen, in Kategorien zusammengefasst bewertet werden können. Die Festlegung einer Gruppe soll anhand charakteristischer Eigenschaften begründet werden und anhand eindeutiger Grenzen erfolgen. Dabei ist auch darzustellen, warum sich eine Abweichung innerhalb dieser Grenzen nicht auf die Gefährdungsermittlung, Expositionsbeurteilung und Risikobewertung der einzelnen Nanoformen innerhalb der Gruppe auswirkt. Zuletzt lieferte das 2018 abgeschlossene Projekt nanoGRAVUR (nanostrukturierte Materialien – Gruppierung hinsichtlich Arbeits-, Verbraucher- und Umweltschutz und Risikominimierung) wertvolle Ergebnisse für die Festlegung solcher Klassengrenzen und Gruppen von Nanomaterialien.

## 2 Ziel des Projektes nanoGRAVUR für den Arbeitsschutz

Das Verbundprojekt nanoGRAVUR hatte als wesentliches Ziel, Kriterienkataloge für eine Gruppierung der Nanomaterialien im Hinblick auf Gefährdungs- und Risikopotenziale zu entwickeln. nanoGRAVUR soll im Ergebnis dazu beitragen, die Verwendung von Gruppierungen in Bereichen wie dem Arbeitsschutz auszuweiten, wo zurzeit oft auf der Basis von Einzelfallstudien gehandelt werden muss. Dieser Ansatz ist nicht neu, aber gerade im Bereich der Nanomaterialien noch nicht ausgereift [11]. Darüber hinaus sollten in nanoGRAVUR übergeordnete Kriterien der Grup-

Christian Schumacher, M.Sc.; Bianca Oeffling, M.Sc.;  
Dipl.-Phys. Carsten Möhlmann,  
Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen  
Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

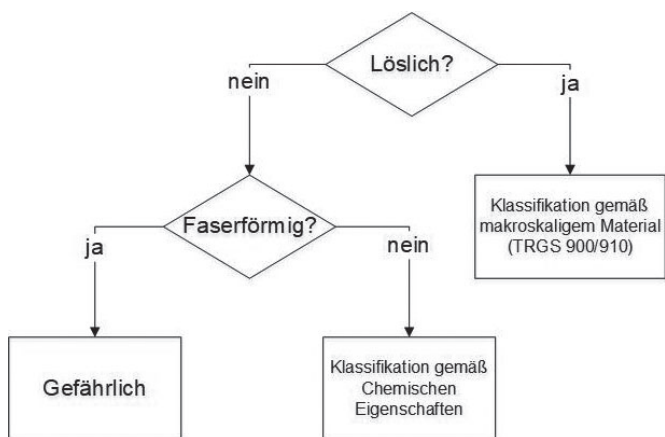


Bild 1. Einfache Einteilung der Gefährlichkeit anhand der Löslichkeit und der Morphologie. Abgeleitet aus [12].

pierung erarbeitet werden, die Schutzgut übergreifend, also sowohl im Arbeitsschutz, im Umweltschutz als auch im Verbraucherschutz, angewendet werden können.

Im Bereich Arbeitsschutz wurden unter Federführung des IFA spezifische Entwicklungen von Gruppierungsansätzen zu den grundlegenden Aspekten Gefährdungspotenzial, Freisetzung, Expositionspfad und Exposition der Beschäftigten zur Prüfung und Beurteilung von Nanomaterialien am Arbeitsplatz herausgearbeitet. Der letzte Punkt, die Expositionsbewertung für die Risikobeurteilung, ist der Schwerpunkt dieses Artikels. Zur Gruppierung wurden analytische Testmethoden für Materialeigenschaften und nichtmesstechnische wie auch messtechnische Ermittlungsmethoden für die Exposition genutzt. Aufgrund der Expertise in dieser Fragestellung war das IFA an wesentlichen Arbeitspaketen im Projekt beteiligt und hatte die Leitung für das Arbeitspaket „Risikogruppierung Arbeitsschutz“ übernommen.

### 2.1 Vom Material zur Freisetzung

Zunächst wurden die im Projekt verwendeten Nanomaterialien eingehend charakterisiert und aufgrund ihrer Eigenschaften gruppiert. Einfache Gruppierungsansätze ordnen die Materialien häufig hinsichtlich ihres Gefährdungspotenzials nach dem in **Bild 1** gezeigten Eigenschaftsschema ein.

Problematisch an zu einfachen Einteilungen ist, dass damit zu wenige Gefährlichkeitsmerkmale betrachtet werden, um für eine adäquate Bewertung der Gefährlichkeit der Materialien am Arbeitsplatz auszureichen. Ein Beispiel ist das Nano-Modul [13], bei dem man unweigerlich die höchste Gefährlichkeitskategorie erhält, sobald es auf unlösliche Fasern angewandt wird. Das Nano-Modul ist ein eigenständiger Programmteil des etablierten Stoffenmanager®. Im Gegensatz zum sehr gut validierten Stoffenmanager® ist dieses spezielle Modul noch nicht validiert und wird daher zurzeit nicht vom IFA empfohlen. Die meisten Instrumente der Risikobewertung sind konservativ ausgelegt; dadurch ergibt sich aus einer sehr hohen Gefährlichkeit oft ein hohes Risiko. Im Falle des Nano-Moduls bekommen Fasern sogar unabhängig von der Höhe der Exposition immer die höchste Priorität für das Ergreifen von Maßnahmen.

Neuere Untersuchungen, u. a. der BAuA, zeigen jedoch, dass flexible oder besonders dünne Fasern als weniger

gefährlich einzustufen sind als starre Fasern; auch wenn sie als unlöslich gelten [14].

Mit Relevanz für den Arbeitsschutz wurden in nanoGRAVUR insgesamt die Biobeständigkeit, die Morphologie, kritische Abmessungen, die Rigidität (bei Fasern) sowie die Toxizität und die Staubungsneigung, die Agglomerations- und die Aggregationsneigung berücksichtigt. Zur Abschätzung der Biobeständigkeit von Nanomaterialien wird bisher die Löslichkeit in Wasser herangezogen. Nanomaterialien mit einer Wasserlöslichkeit < 100 mg/l werden als unlöslich definiert. Im Projekt nanoGRAVUR wurden neue Testverfahren verwendet und die Biobeständigkeit in einer Flüssigkeit mit pH = 7 (reines Wasser) und pH = 4,5 (saurer Milieu) bestimmt [15 bis 17]. Nur Nanomaterialien, die sich in beiden Flüssigkeiten nach 24 Stunden nicht aufgelöst hatten, wurden als biobeständige Nanomaterialien betrachtet. Die Nanomaterialien wurden nach ihrer Morphologie (Form und Struktur) eingeteilt in granuläre Nanopartikel (drei Außenmaße < 100 nm), Nanofasern (zwei Außenmaße < 100 nm) und Nanoplättchen (ein Außenmaß < 100 nm). Auch für die Eigenschaften Rigidität und Staubungsneigung inklusive der Agglomerations- und Aggregationsneigung wurden neue Testverfahren verwendet und die Nanomaterialien eingeteilt in rigide oder flexibel und in hohen, mittleren oder niedrigen Staubungs- sowie Agglomerations-/Aggregationsgrad. Des Weiteren wurde berücksichtigt, ob das Material bei der Bildung von Agglomeraten/Aggregaten kritische Formen annimmt; also ob granuläre Nanopartikel beispielsweise faserförmige Agglomerate/Aggregate ausbilden und daher eher als Fasern zu bewerten sind. Auch können sich dünne Plättchen durch Aufrollen in Nanofasern umwandeln. Liegen keine Informationen zur Morphologie vor, sind zur Beurteilung in der Regel elektronenmikroskopische Aufnahmen notwendig. Die Eigenschaften der Staubungsneigung und der Agglomerations- und Aggregationsneigung können sich anhand verschiedener Testparameter unterschiedlich ausprägen. Die verwendeten Tests sollten daher genau beschrieben werden und für einen Vergleich der Materialien sollte immer nur der gleiche Test verwendet werden. Die Ergebnisse der Agglomerations- und Aggregationsneigung, der Staubungsneigung und der Morphologie können zusammengefasst als modulierende Eigenschaften ausgegeben werden (**Bild 2**).

Zusammengeführt kann nun das Material anhand mehrerer Eigenschaften bewertet und mit anderen verglichen werden. Hierfür wurde das in **Bild 3** gezeigte Bewertungsschema erarbeitet.

Neben der Gefährlichkeit des Materials wird zur Beurteilung des Risikos auch die Exposition betrachtet. Diese wird an oder in der Umgebung der Person ermittelt. Allerdings ist es ratsam, zuerst zu ermitteln, ob das Material am Arbeitsplatz überhaupt freigesetzt wird. Wird der Zustand des Nanomaterials nach der Freisetzung bezüglich der Konzentration und der Größenverteilung der Nanopartikel im Arbeitsbereich untersucht, können damit nicht nur das Expositionsrisiko, sondern auch Brand- und Explosionsgefährdungen, elektrische Gefährdungen, aber auch unkontrollierte chemische Reaktionen mit anderen Gefahrstoffen, abgeschätzt werden. Zur Testung der Brennbarkeit oder Explosionsfähigkeit nanoskaliger Stäuben liegen derzeit kaum Erfahrungen vor. Dass manche nanoskalige Stäube sich nachweislich anders verhalten als die mikroskaligen, zeigen verschiedene Untersuchungen, beispiels-

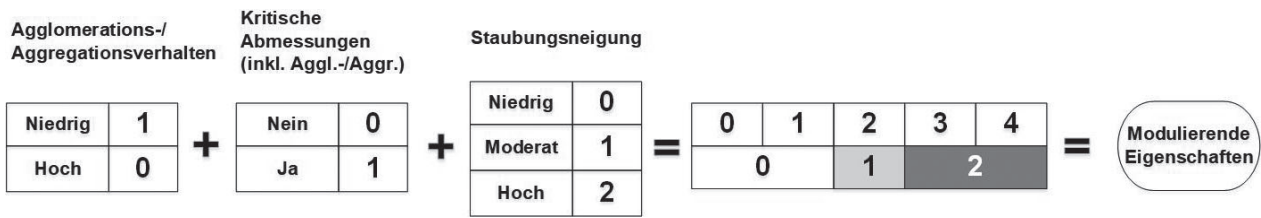


Bild 2. Vorschlag für die Bewertung der modulierenden Eigenschaften des Nanomaterials anhand von Materialtestungen unter standardisierten (Labor-)bedingungen.

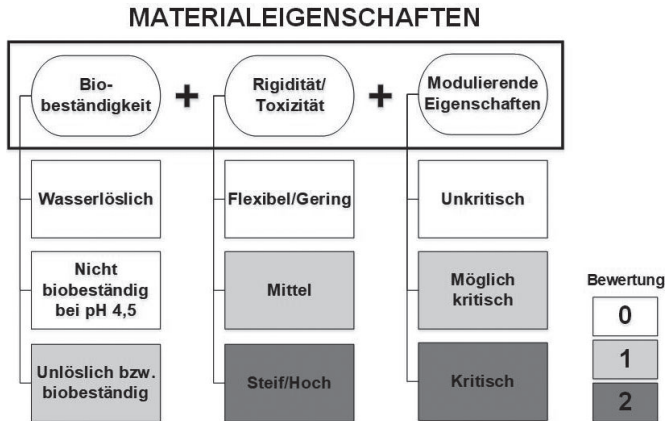


Bild 3. Schema zur Bewertung von Nanomaterial anhand gefährlicher Eigenschaften.

weise ein durch die DGUV gefördertes Forschungsprojekt der Bundesanstalt für Materialprüfung und -forschung (BAM) [18]. Ebenso wenig gibt es konkrete Abschätzungen dafür, welche Risiken ein verändertes Isolationsvermögen oder eine höhere Leitfähigkeit der Nanomaterialien mit sich bringen.

### 2.2 Bewertung der Freisetzung

Ein Vorschlag, wie die Freisetzung in die Luft am Arbeitsplatz in Bezug auf das Material und die Verfahren (Prozesse) bewertet werden kann, wurde in nanoGRAVUR erarbeitet. Diese Methode kann ohne größere Änderungen oder Ermittlungsaufwand bei einer Kombination aus Material und Tätigkeit auch zur Bewertung der Exposition verwendet werden, wie nachfolgend dargestellt.

Nanomaterialien werden am Arbeitsplatz in der Regel verarbeitet und bei einer Freisetzung eventuell durch die vorherrschenden Umgebungsbedingungen verändert. Um dies in die Bewertung einzubeziehen, müssen entweder für die Prozesse oder für die freigesetzten Partikel modulierende Effekte berücksichtigt werden. In REACH beispielsweise werden Prozesskategorien aufgeführt, anhand derer man Prozessen ein unterschiedlich hohes Gefährlichkeitspotenzial zuschreiben kann [19]. Auch eine Überprüfung, ob sich der Ausgangszustand des Nanomaterials durch die weitere Verarbeitung, z. B. durch Einbringen in eine Matrix (Kom-

poundierung), verändert, lässt sich sehr gut vorab für verschiedene Verarbeitungsweisen und Materialien testen [20]. Generell ist allerdings zu empfehlen, das freigesetzte Material vor Ort zu messen und anschließend zu analysieren, da hierbei die Möglichkeit besteht, auch die Veränderungen durch die Umgebungsfaktoren vor Ort zu berücksichtigen. Für die Prozesse können dann die gleichen modulierenden Faktoren wie bei den Materialeigenschaften herangezogen und bewertet werden (Bild 4).

Zusammengeführt kann nun die Freisetzung des Nanomaterials bewertet und für die verschiedenen Prozesse und Nanoformen miteinander verglichen werden. Hierfür wurde ein weiteres Schema erarbeitet (Bild 5).

### 2.3 Bewertung der Exposition

Werden Nanomaterialien in Arbeitsbereiche freigesetzt, in denen sich Menschen aufhalten, können diese exponiert werden. Der Zustand des Nanomaterials bei der Exposition wird dabei wie bei der Freisetzung auch in dem für die Exposition relevanten Medium (am Arbeitsplatz im Wesentlichen die Luft) betrachtet. Im Gegensatz zur Freisetzung erfolgt die Messung/Sammlung des Materials aber typischerweise in der Atemzone oder auf der Haut. Für die Beurteilung der inhalativen Exposition der Beschäftigten wurde ebenfalls ein Schema erarbeitet (Bild 6).

Aus dem Schema zur Bewertung der Gefährlichkeit des Nanomaterials und zur Bewertung der inhalativen Exposition kann anhand einer Matrix (Bild 7) eine Beurteilung des Risikos für die Beschäftigten erfolgen.

Bei der Beurteilung des Risikos gilt es zu beachten, dass diese Risikomatrix das mögliche zusätzliche Risiko betrachtet, das durch Tätigkeiten mit Nanomaterial entstehen kann. Die allgemeinen Anforderungen, zum Beispiel die Einhaltung des Allgemeinen Staubgrenzwertes nach der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 900, bleiben davon unberührt. So ist es mehr als unwahrscheinlich, dass biobeständiges Material in Nanoform, das weder kritische modulierende Eigenschaften aufweist noch durch Prozessmodulation zur Staubung neigt, in einer – auf die Schicht bezogen – hohen Anzahlkonzentration am Arbeitsplatz vorkommt. Daher wäre bei Überschreitung des Allgemeinen Staubgrenzwertes, z. B. der alveolengängigen Fraktion (A-Staub), generell die Wirksamkeit der Schutzmaßnahmen zu überprüfen, da es mehr als unwahrscheinlich erscheint,

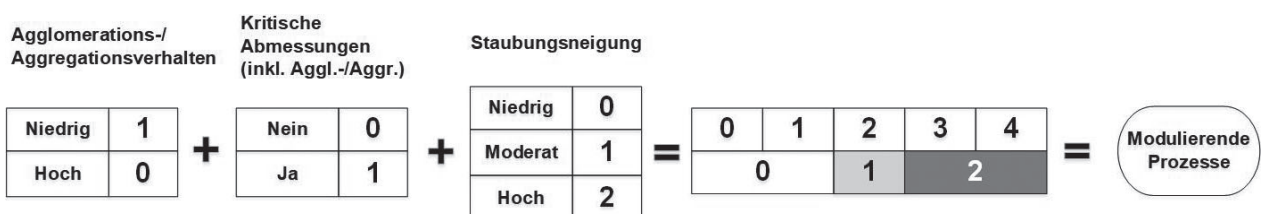


Bild 4. Vorschlag für die Modulation durch die Freisetzungprozesse des Nanomaterials in der Luft am Arbeitsplatz.

### GEFÄHRDUNGSFAKTOREN

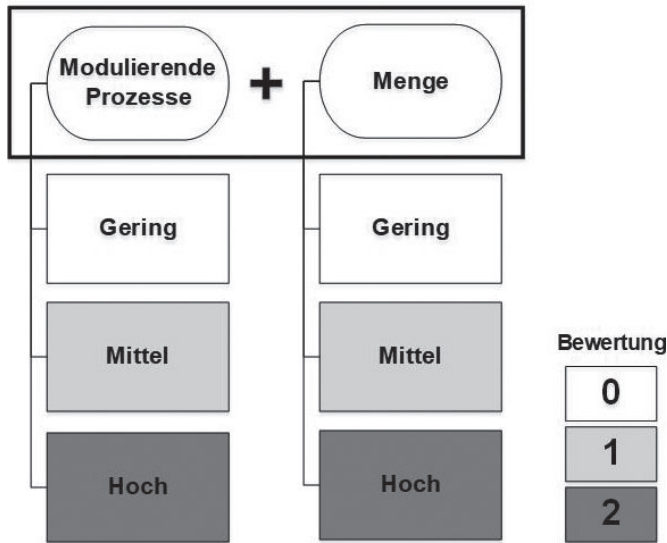


Bild 5. Schema zur Bewertung von Nanomaterial anhand der Freisetzung.

dass das Nanomaterial zu dieser Überschreitung geführt hat.

Im weiteren Verlauf des Projekts nanoGRAVUR wurde die Anwendbarkeit der Bewertungsschemata und der Risikomatrix anhand von Messungen getestet.

### 3 Expositionsbestimmung

Untersuchungen zur Exposition an Arbeitsplätzen befassen sich mit der Charakterisierung des Materialzustandes nach Freisetzung und unmittelbar vor Exposition des Schutzgutes, hier der Beschäftigten. Im Gegensatz zur Freisetzung wird die Exposition zusätzlich durch Transport- und Transformationsvorgänge beeinflusst und hängt somit grundlegend vom Ausbreitungsszenario (z. B. räumlicher

Geometrie, Lüftungsbedingungen, Position der Partikelfreisetzungsquelle, usw.) und der jeweiligen Position der Beschäftigten ab. In Abhängigkeit vom Expositionsszenario kann die tatsächliche Exposition trotz gleicher Freisetzung über mehrere Größenordnungen hinweg variieren [20]. Dementsprechend sind für die Untersuchungen der Exposition im Vergleich zur Freisetzung zahlreiche zusätzliche Kontextinformationen erforderlich [21; 22]. Zunächst war eine Entwicklung der Messstrategie nötig, um dann in einer Testkammer (nachgestellter Arbeitsplatz) und an realen Arbeitsplätzen Messungen durchführen zu können.

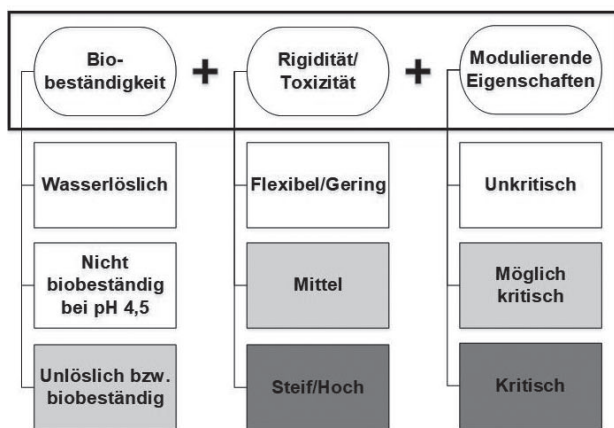
#### 3.1 Versuchsaufbau

Ergebnisse aus Arbeitsplatzmessungen erlauben nur eine begrenzte Aussage für Vergleiche beim Bearbeiten verschiedener Materialien, da Fremdeinflüsse (wie verschiedene Partikelquellen und Lüftungsbedingungen) zu nicht konstanten Bedingungen führen. Damit geht auch eine eingeschränkte Sensitivität hinsichtlich der in einem weiteren Arbeitspaket entwickelten Gruppierungsstrategie einher.

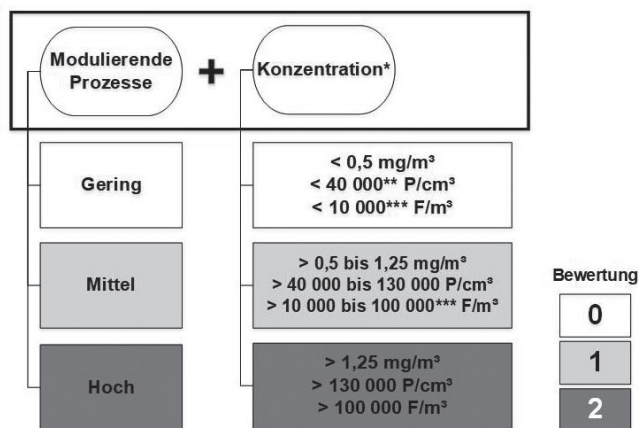
Um vergleichbare Aussagen zur Exposition bei Verwendung verschiedener Nanomaterialkomposite zu erlangen und abzuschätzen, ob Daten zur Freisetzung auch eine Einschätzung der Exposition erlauben [20; 23], fanden Expositionsmessungen in einer neu konstruierten Testkammer (2 x 2 x 2,5 m<sup>3</sup>) statt. Sie wurde durch das IFA in Zusammenarbeit mit der Technischen Universität Kaiserslautern konzipiert und aufgebaut. Hier fanden Expositionsmessungen bei der mechanischen Beanspruchung (Schleifen und Trennen) von Nanokompositmaterialien statt (Bild 8). Die Trennversuche sind hier nicht beschrieben. Die Expositionskammer diente der Nachstellung eines Arbeitsplatzes unter definierten und reproduzierbaren Randbedingungen. Die Anforderungen waren:

- gute Wiederholbarkeit der Prozesse,
- keine Beeinflussung durch andere Partikelquellen,

### MATERIALEIGENSCHAFTEN



### GEFÄHRDUNGSFAKTOREN



\* Klassengrenzen abhängig vom Beurteilungsmaßstab  
 \*\* <20 000 P/cm<sup>3</sup> bei Nanomaterial Dichte > 6 g/cm<sup>3</sup>  
 \*\*\* Analog zur Akzeptanz- bzw. Toleranzkonzentration von Asbestfasern

Agglomerations-/ Aggregationsverhalten

Kritische Abmessungen (inkl. Aggl.-/Aggr.)

Staubungsneigung

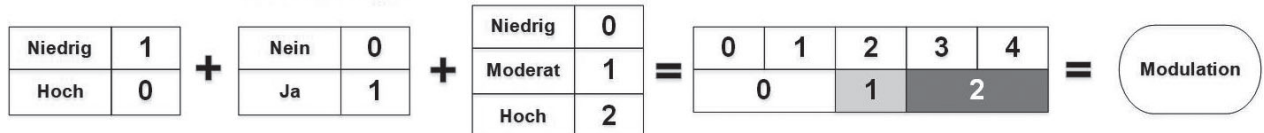


Bild 6. Schema zur Beurteilung der Exposition gegenüber Nanomaterial am Arbeitsplatz.

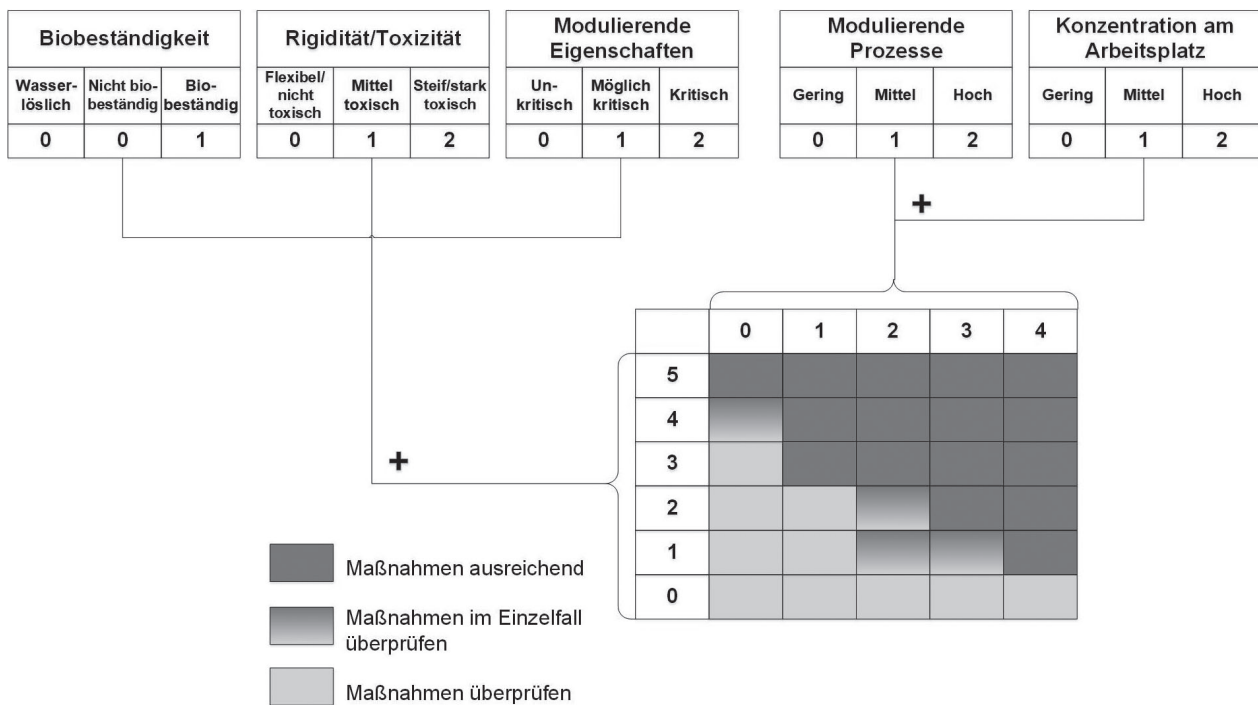


Bild 7. Schema zur Beurteilung des zusätzlichen Risikos der Beschäftigten bei inhalativer Exposition gegenüber Nanomaterial am Arbeitsplatz.

- niedrige Partikelkonzentration als Ausgangspunkt einer Messung,
  - arbeitsplatztypische Lüftungssituation,
  - auf den Prozess abgestimmter Platzbedarf,
  - Schleuse als Materialschleuse und Übergangsbereich zur Verminderung der Partikelverschleppung nach außen.
- Das IFA führte Schleifversuche mit verschiedenen Kompositmaterialien durch, darunter Epoxidharz, ausgehärtete Zementpasten und Aluminium als Matrixmaterial. Als Nanomaterialzuschläge wurden aus den Gruppen Fasern, Plättchen und Partikel die relevanten Materialien Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT), Wolframdisulfidfasern (WS<sub>2</sub>), Graphenplättchen, die kompakten Partikel Titandioxid (TiO<sub>2</sub>), Siliciumdioxid (SiO<sub>2</sub>) sowie Carbon Black (CB) ausgewählt. In diesem Beitrag werden exemplarisch die Versuche beim Schleifen von Epoxidharzkompositen dargestellt und am Ende ein erweiterter Vergleich aller drei untersuchten Gruppen von Nanomaterialkompositen gezogen.

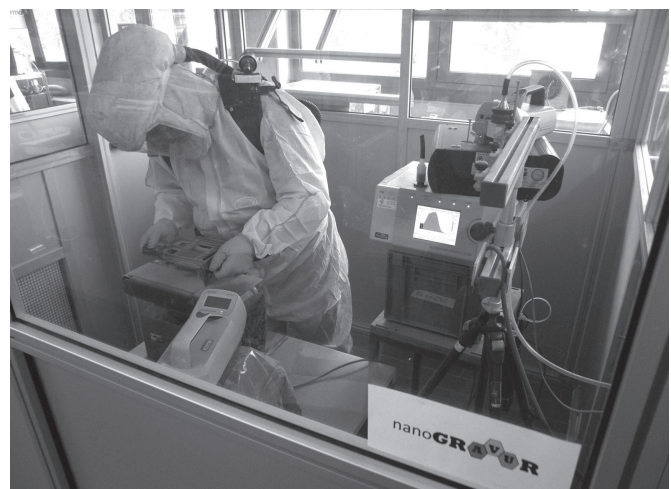


Bild 8. Messung in der Expositions-kammer beim Schleifen von Nanomaterialkompositen.

Tabelle. Verwendete Messsysteme mit Messgrößen und Messparametern.

Messgerät	Messgrößen und -parameter
<b>Stationär</b>	
TSI SMPS 3936L	Partikelanzahlkonzentration, Partikelgrößenverteilung
TSI CPC 3007	Partikelanzahlkonzentration
Grimm CPC 5.403	Partikelanzahlkonzentration
TSI APS 3321	Partikelanzahlkonzentration
Grimm MiniWRAS 1.371	Partikelanzahlkonzentration, Partikelgrößenverteilung
Sammler GSP 10	einatembarer Staub (E-Staub), 10 l/min
Sammler FSP 10	alveolengängiger Staub (A-Staub), 10 l/min
<b>Personengetragen</b>	
Sammler FAP	Rasterelektronenmikroskopische Analytik, goldbedampfter Kernporenfilter (Ø 37 mm, 400 nm Porenweite), 2 l/min
Sammler FSP 2 und 10	alveolengängiger Staub (A-Staub), 2 und 10 l/min
DiSCmini (Fa. Testo)	Anzahlkonzentration, Oberflächenkonzentration, Partikeldurchmesser

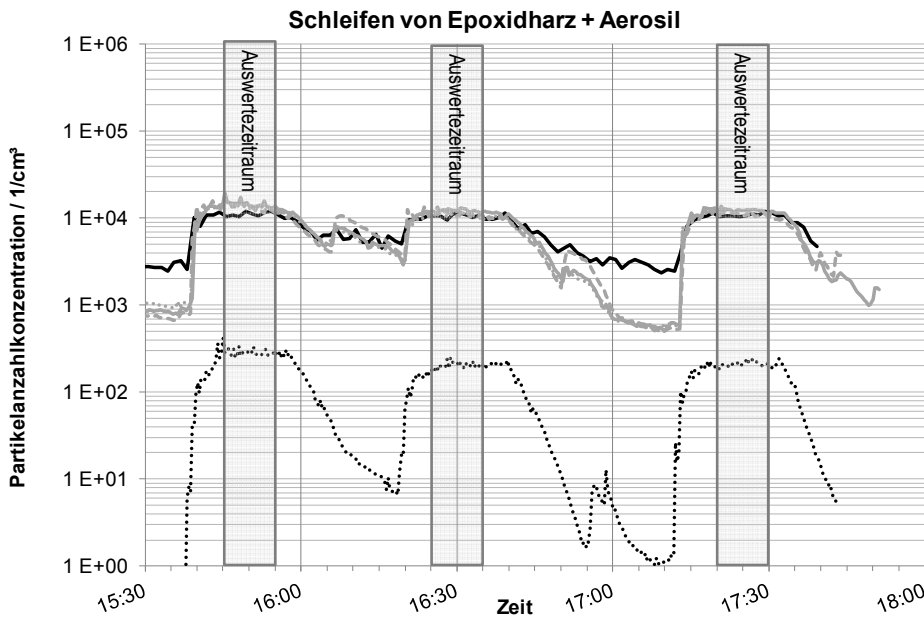


Bild 9. Zeitverlauf der Anzahlkonzentrationen ultrafeiner und größerer Partikel beim Schleifen von Epoxidharz-SiO<sub>2</sub>-Nanokomposit. SiO<sub>2</sub> wurde als Aerosil zur Verfügung gestellt.

Eingesetzt wurde ein Bandschleifer (Schleifbänder: 100 x 914 mm<sup>2</sup>, 7,25 m/s), der im Leerlauf keine messbaren Partikelemissionen zeigte. Eine Absaugung war nicht installiert, um die Vergleichbarkeit zu den reinen Freisetzungsmessungen im Labor anderer Projektpartner zu erhalten. Gemessen wurde stationär (Probenahmehöhe: 1,6 m) neben der Person sowie an der Person (Schutzgut) selbst. Bei den Expositionsmessungen wurde parallel die Anzahlkonzentration der Freisetzung an der Quelle ermittelt, um den Vergleich mit Freisetzungsforschungen zu ermöglichen. Die in der **Tabelle** aufgeführten Messgeräte (siehe auch IFA-Arbeitsmappe [24] für die Sammler) wurden dazu eingesetzt.

### 3.2 Ergebnisse

#### 3.2.1 Partikelanzahlkonzentrationen

Der Verlauf einer Schleifmessung eines Komposits (Epoxidharz und SiO<sub>2</sub>) ist exemplarisch in **Bild 9** wiedergegeben. Die Schleifvorgänge dauerten insgesamt dreimal 15 oder 20 min. Zur Auswertung wurden daraus jeweils Zehnminu-

tenintervalle (graues Kästchen) ausgewählt. Neben dem Ausbilden einer konstanten Konzentration bei den ultrafeinen Partikeln war oft auch eine allmähliche Verringerung nach einem Anstieg der Anzahlkonzentrationen in Atemhöhe und an der Quelle zu verzeichnen. Für größere Partikel (TSI APS 3321) bildete sich immer eine konstante Anzahlkonzentration aus.

Die Anzahlkonzentrationen luftgetragener Partikel im Messbereich zwischen ca. 4,5 nm und 3 µm (Grimm CPC 5.403) in Atemhöhe nahe der Person beim Schleifen aller für die Exposition getesteten Komposite lag im Mittel der jeweils drei Schleifversuche (P240-Körnung) zwischen 5 600 und 25 000 Partikeln pro cm<sup>3</sup>.

**Bild 10** stellt die Anzahlkonzentrationen der Partikel beim Schleifen der

Epoxidharzkomposite dar. Die Ergebnisse sind für jedes Kompositmaterial mit und ohne Zugabe von Nano-Objekten als Mittelwert aus drei Versuchen angegeben; die Standardabweichung ist als Fehlerbalken eingetragen. Die Ausgangskonzentration in der Versuchskammer vor jedem Versuch lag bei ca. 100 bis 500 Partikeln pro cm<sup>3</sup>.

Als Ergebnis zeigt sich ein Trend zu geringeren Konzentrationen, wenn das Epoxidharz mit Nano-Objekten versetzt ist. Dieses Verhalten war bei den Kompositgruppen mit Aluminium und ausgehärteter Zementpaste als Matrixmaterial nicht sichtbar.

Die Anzahlgrößenverteilungen, gemessen mit drei verschiedenen Geräten (SMPS, APS, miniWRAS) sind exemplarisch für das Epoxidharz-SiO<sub>2</sub>-Komposit in **Bild 11** dargestellt. Die Mehrzahl der Partikel wird unterhalb von 100 nm gemessen (SMPS), die Ergebnisse des miniWRAS geben in diesem Bereich einen anderen Verlauf als das Referenzmessgerät SMPS wieder. Zwischen den Epoxidharz-Kompositen ist kein signifikanter qualitativer Unterschied erkennbar.

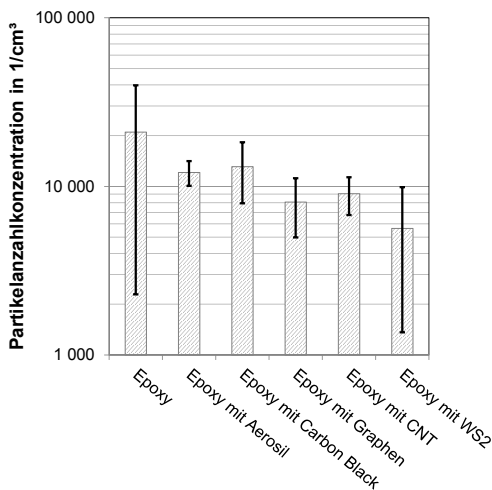


Bild 10. Anzahlkonzentrationen ultrafeiner Partikel beim Schleifen von Epoxidharz-Nanokompositen.

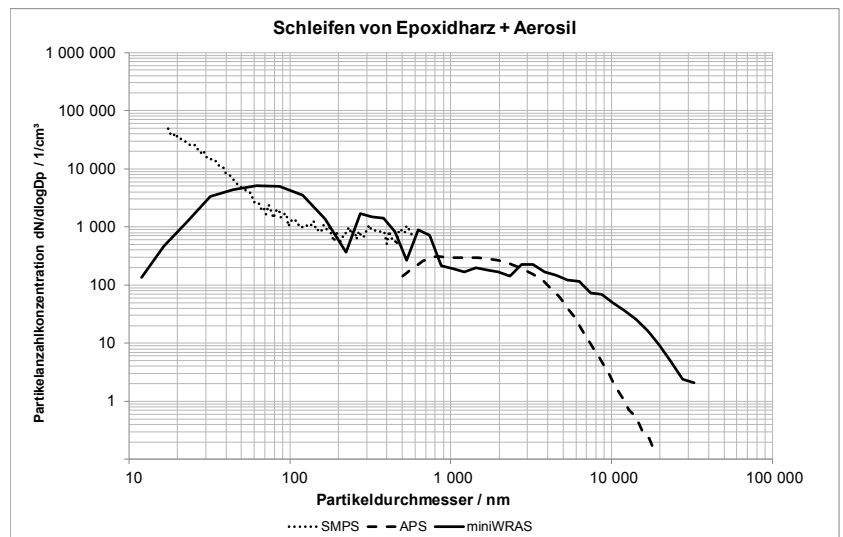


Bild 11. Anzahlgrößenverteilungen beim Schleifen von Epoxidharz-SiO<sub>2</sub>-Komposit.

### 3.2.2 Massenkonzentrationen

Die Konzentrationen des A-Staubs, gemessen mit Sammlern an der Person und stationär, sind in **Bild 12** dargestellt. Es ergaben sich Werte zwischen 0,6 und 4,3 mg/m<sup>3</sup> an diesem speziellen Versuchsaufbau ohne Absaugung an der Quelle in einem kleinen geschlossenen Raum, allerdings auch mit starken Schwankungen.

Ergänzend sind in **Bild 13** die Massenkonzentrationen beim Schleifen aller drei Gruppen von Nanomaterialkompositen dargestellt. Da die Komposite unterschiedliche Formen und Ausmaße hatten, sind die Konzentrationen zusätzlich auf einen Quadratmillimeter geschliffenes Material bezogen. Die beschliffene Fläche variierte zwischen 320 und 1 600 mm<sup>2</sup>. Neben Beton als Vergleichsmaterial waren die A-Staub-Konzentrationen bei der Bearbeitung von Aluminium und dessen Kompositen am geringsten, bei den Zementen am höchsten, mit einem Unterschiedsfaktor von bis zu ca. 10. Die E-Staub-Konzentration wurde bei den Kompositen mit dem Matrixmaterial „ausgehärtete Zementpaste“ bestimmt, der Faktor zwischen E-Staub und A-Staub lag im Mittel bei 3,4.

Insgesamt bestätigen alle Ergebnisse einschließlich der reinen Freisetzungsmessungen anderer Projektpartner die Hypothese, dass das Matrixmaterial einen größeren Einfluss auf die Freisetzung und Exposition ausübt als das zugesetzte Nanomaterial. Ein Einfluss der Homogenität und der Vereinzelung oder Agglomeration der eingesetzten Nano-Objekte in den Kompositmaterialien kann zusätzlich Einfluss auf die mechanische Festigkeit nehmen, übersteigt aber nicht den Einfluss des Matrixmaterials. Bei den hier verwendeten Epoxidharzkompositen traten die Nano-Objekte vereinzelt wie auch als Agglomerate im Verbundmaterial auf. Die Verteilung der Nano-Objekte im Matrixmaterial war weitgehend homogen.

## 4 Zusammenfassung und Empfehlungen

Die Ergebnisse im Projekt nanoGRAVUR zeigen, dass sowohl die Expositionswahrscheinlichkeit als auch die Expositionshöhe nicht in erster Linie durch die Nanomaterialgruppe (Fasern, Plättchen, Partikel) abgeschätzt werden kann. Die Erkenntnis, dass potenziell gefährliche Materialien nicht gleich einhergehen mit einem höheren Risiko, klingt banal, wird aber gerade bei nanoförmigen Fasern noch oft angewendet. Beim mechanischen Bearbeiten von gut eingebundenen Nanomaterialien spielen weniger die Eigenschaften der Nanopartikel als vielmehr die des Matrixmaterials eine Rolle. In Abhängigkeit vom Matrixmaterial deuten die Ergebnisse im Projekt nanoGRAVUR darauf hin, dass nanomaterialhaltige Komposite nicht selten als Stäube ohne spezifische Toxizität (nanoGBS) angesehen werden können. Diese Annahme deckt sich auch mit den – noch unveröffentlichten – Ergebnissen eines weiteren vom BMBF geförderten Forschungsprojekts, ProCycle, die auf der Abschlusskonferenz im Februar 2019 vorgestellt wurden [25].

Um eine Expositionsermittlung speziell beim Vorliegen von Nanomaterialien vornehmen zu können, bietet sich ein gestuftes Vorgehen an. Die Norm DIN EN 17058 „Exposition

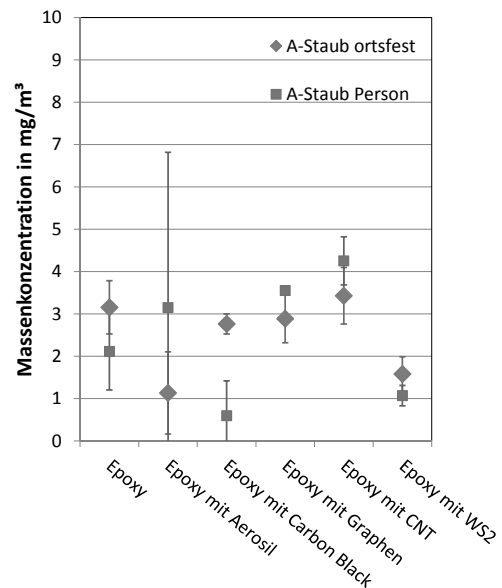


Bild 12. A-Staub-Massenkonzentrationen beim Schleifen von Epoxidharz-Nanokompositen.

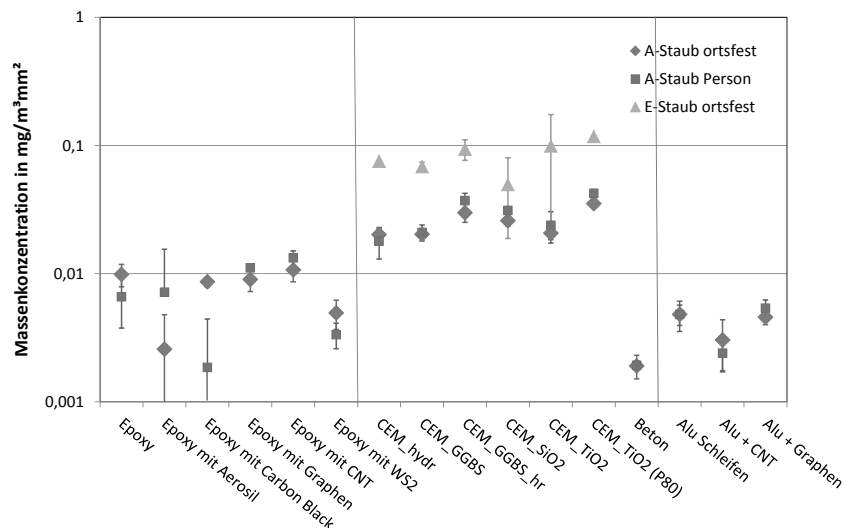


Bild 13. Massenkonzentrationen von alveolengängigem und einatembarem Staub beim Schleifen von Nanokompositen, bezogen auf die Schleiffläche.

am Arbeitsplatz – Beurteilung der inhalativen Exposition gegenüber Nanoobjekten und deren Aggregaten und Agglomeraten“ [26] beschreibt diese Möglichkeit. Nach der Informationsermittlung zum Vorliegen von Nanomaterialien und dem Abschätzen einer Freisetzung bieten handliche Messgeräte zur Konzentrationsbestimmung (wie Kondensationspartikelzähler, elektrisch arbeitende Partikelzähler oder optische Partikelzähler) sowie sammelnde Verfahren mit nachfolgender Analyse eine geeignete Möglichkeit. Sind die freigesetzten Partikel überwiegend nanoförmig und haben keine spezifische Toxizität, sollte zur Beurteilung der Exposition der Beurteilungsmaßstab für nanoGBS von 0,5 mg/m<sup>5</sup> in der alveolengängigen Staubfraktion berücksichtigt werden [27]. Als Grenze, ab der die freigesetzten Partikel als überwiegend nanoförmig angesehen werden können, lässt sich der anzahlbasierte Beurteilungsmaßstab des IFA von 130 000 Partikeln/cm<sup>5</sup> über Hintergrundniveau heranziehen. Wird dieser überschritten, kann von einer relevanten Anzahl nanoförmiger Stoffe in der Luft am Arbeitsplatz aus-

gegangen und der Beurteilungsmaßstab von 0,5 mg/m<sup>3</sup> herangezogen werden.

In einer weitergehenden umfassenden messtechnischen Ermittlung können größenauflösende Aerosolmessgeräte (wie Mobilitätsspektrometer, z. B. SMPS, Kaskadenimpaktoren, auch direkt anzeigend, oder aerodynamische Partikelgrößenspektrometer) sowie chemische und elektronenmikroskopische Analysen von gesammelten Proben Auskunft über das spezifische Vorkommen von Nano-Objekten und deren Agglomeraten/Aggregaten geben. Auch eine Größen- und Strukturveränderung der luftgetragenen Objekte von der Freisetzung an der Prozessquelle hin zur exponierten Person kann so ermittelt werden. Solche Transport- und Transformationsprozesse hängen vom vorliegenden Ausbreitungsszenario (z. B. räumliche Geometrie, Lüftungsbedingungen, Position der Partikelfreisetzungswelle usw.) und der jeweiligen Position der Beschäftigten ab. Aus diesen Erkenntnissen lassen sich Maßnahmen zur Expositionsminderung ableiten, deren Wirksamkeit wiederum messtechnisch belegt werden kann.

Für die Bewertung des Risikos bei Tätigkeiten mit Nanomaterialien am Arbeitsplatz lassen sich die im Beitrag dargestellten Vorschläge zur Strukturierung der Ermittlung nutzen. Sie gliedern sich in die Bewertung von Material-, Gefährdungs-, Freisetzungs- und somit Expositionseigenschaften. Insgesamt können die Ergebnisse aus dem Projekt nanoGRAVUR künftig dazu beitragen, die Verwendung von Gruppierungen in Bereiche wie Arbeitsschutz, Produktkennzeichnung und Regulierung auszuweiten, in denen zurzeit noch auf der Basis von Einzelfallstudien gehandelt werden muss.

## Danksagung

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03XP0002K gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Die Herstellung der Epoxidharzkomposite wurde dankenswerterweise vom Institut für Verbundwerkstoffe, Dr. Bernd Wetzel und Andreas Klingler, Kaiserslautern, übernommen, die Zement- und Aluminiumkomposite von der Zoz GmbH, Prof. Dr. Henning Zoz, Wenden, mit dem Zoz Technology Center, Dr. Birgit Funk, Olpe. Das Wolframsulfid-Nanomaterial wurde vom Holon Institute of Technology, Prof. Dr. Alla Zak, Israel, bereitgestellt. Bei den Expositionsmessungen gilt unser besonderer Dank dem Lehrstuhl für mechanische Verfahrenstechnik, Prof. Dr. Sergiy Antonyuk, Albert Hellmann (posthum) und Denis Goldnik, der Technischen Universität Kaiserslautern sowie Johannes Pelzer (IFA).

Wir möchten uns für die gemeinsame Arbeit an den Vorschlägen zur Gefährdungsermittlung, Expositionsbewertung und Risikobeurteilung der Nanomaterialien im Projekt nanoGRAVUR bedanken bei Johannes Georg Keller, Dr. Robert Landsiedel, Dr. Wendel Wohlleben (BASF); Dr. Dirk Broßell, Prof. Dr. Thomas Kuhlbusch, Sabine Plitzko (Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin); Dr. Andrea Haase, Dr. Christian Riebeling (Bundesinstitut für Risikobewertung); Dr. Dana Kühnel (Helmholtz Zentrum für Umweltforschung); Dr. Michael Kirchner (Institut für Gefahrstoff-Forschung der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie); Dr. Carmen Nickel, Dr. Burkhard Stahlmecke (Institut für Energie- und Umweltechnik); Dr. Monika Herrchen, Dr. Kerstin Hund-Rinke (Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und angewandte Ökologie); Daniel Göhler, Prof. Dr. Michael Stintz (Technische Universität Dresden); Dr. Kathrin Schwirn, Dr. Doris Völker, Dr. Esther van der Zalm (Umweltbundesamt).

## Literatur

- [1] Ultrafeine Aerosole und Nanopartikel am Arbeitsplatz. Hrsg.: Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin. [www.dguv.de/ifa/fachinfos/nanopartikel-am-arbeitsplatz/index.jsp](http://www.dguv.de/ifa/fachinfos/nanopartikel-am-arbeitsplatz/index.jsp)
- [2] Nano-Portal: Sicheres Arbeiten mit Nanomaterialien. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e. V. (DGuV), Berlin 2019. <http://nano.dguv.de>
- [3] Staub von morgen. Hrsg.: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Dortmund 2019. <https://doku-arbeitswelten.baua.de/nano#183080>
- [4] Graphene Flagship. <https://graphene-flagship.eu/project/Pages/default.aspx>
- [5] Fadeel, B.; Bussy, C.; Merino, S.; Vázquez, E.; Flahaut, E. et al.: Safety assessment of graphene-based materials: Focus on human health and the environment. *ACS Nano* 12 (2018) Nr. 11, S. 10582-10620.
- [6] Hausmann, M. K.; Rühls, P. A.; Siqueira, G.; Läuger, J.; Libanori, R. et al.: Dynamics of cellulose nanocrystal alignment during 3D printing. *ACS Nano* 12 (2018) Nr. 7, S. 6926-6937.
- [7] Probing 3D-printed nanostructures with high-speed atomic force microscopy. Hrsg.: Nanowerk LLC, Honolulu, Hawaii, USA 2017. [www.nanowerk.com/nanotechnology\\_articles/newsid=47451.php](http://www.nanowerk.com/nanotechnology_articles/newsid=47451.php)
- [8] Erfolgreicher Technologietransfer im Mikro-3D-Druck. Hrsg.: Nanoscribe, Eggenstein-Leopoldshafen 2018. [www.nanoscribe.de/de/presse/presseinformationen/erfolgreicher-technologietransfer-im-mikro-3d-druck](http://www.nanoscribe.de/de/presse/presseinformationen/erfolgreicher-technologietransfer-im-mikro-3d-druck)
- [9] Khare, H. S.; Gosvami, N. N.; Lahouij, I.; Milne, Z. B.; McClimon, J. B.; Carpick, R. W.: Nanotribological printing: A nanoscale additive manufacturing method. *Nano Lett.* 18 (2018) Nr. 11, S. 6756-6763.
- [10] Nanomaterialien – REACH. Hrsg.: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU), Berlin 2015. [www.bmu.de/themen/gesundheitschemikalien/nanotechnologie/reach/](http://www.bmu.de/themen/gesundheitschemikalien/nanotechnologie/reach/)
- [11] Nanomaterialien in der Umwelt. Hrsg.: Umweltbundesamt (UBA), Berlin 2016. [www.umweltbundesamt.de/publikationen/nanomaterialien-in-der-umwelt](http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/nanomaterialien-in-der-umwelt)
- [12] van Duuren-Stuurman, B.; Vink, S. R.; Verbist, K. J. M.; Heussen, H. G. A.; Brouwer, D. H. et al.: Stoffenmanager Nano Version 1.0: A web-based tool for risk prioritization of airborne manufactured nano objects. *Ann. Occup. Hyg.* 56 (2012) Nr. 5, S. 525-541.
- [13] The Stoffenmanager Nano Module. <https://nano.stoffenmanager.com/>
- [14] Lotz, G.: Arbeitsmedizinisch-toxikologische Beratung bei Tätigkeiten mit Kohlenstoffnanoröhren (CNT). Fragen und Antworten. Hrsg.: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Dortmund 2015. [www.baua.de/DE/Angebote/Publikationen/Praxis/A94.pdf](http://www.baua.de/DE/Angebote/Publikationen/Praxis/A94.pdf)
- [15] Considerations for using dissolution as a function of surface chemistry to evaluate environmental behaviour of nanomaterials in risk assessments. Series on the safety of manufactured nanomaterials. No. 62. Hrsg.: Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD), 2015.



- [16] Guidance Document on transformation/dissolution of metals and metal compounds in aqueous media. Series on testing and assessment. No. 29. Hrsg.: Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD), 2001.
- [17] Leitlinien zu Informationsanforderungen und Stoffsicherheitsbeurteilung. Hrsg.: Europäische Chemikalienagentur (ECHA, Helsinki, Finnland. <https://echa.europa.eu/de/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment>
- [18] *Krietsch A.; Schmidt, M.*: Brand- und Explosionsgefahren bei der Handhabung von Nanostäuben. Vorhaben FP308, Kurztitel „Explosion Nanostäube“ 2015. [https://www.dguv.de/ifa/forschung/projektverzeichnis/ff-fp\\_0308.jsp](https://www.dguv.de/ifa/forschung/projektverzeichnis/ff-fp_0308.jsp)
- [19] REACH: Expositionsabschätzung für den Arbeitsplatz. Hrsg.: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Dortmund 2014.
- [20] *Göhler, D.; Gritzki, R.; Stintz, M.; Rösler, M.; Felsmann, C.*: Propagation modelling based on airborne particle release data from nanostructured materials for exposure estimation and prediction. *J. Phys.: Conf. Ser.* 838 (2017).
- [21] *Clark, K.; van Tongeren, M.; Christensen, F. M.; Brouwer, D.; Nowack, B.* et al.: Limitations and information needs for engineered nanomaterial-specific exposure estimation and scenarios: recommendations for improved reporting practices. *J. Nanopart. Res.* 14 (2012), S. 970.
- [22] *Ding, Y.*: Airborne engineered nanomaterials in the workplace – a review of release and worker exposure during nanomaterial production and handling processes. *J. Hazard. Mater.* 322 Part A (2017) S. 17-28.
- [23] *Koivisto, A. J.; Jensen, A. C. O.; Kling, K. I.; Nørgaard, A.; Brinch, A.* et al.: Quantitative material releases from products and articles containing manufactured nanomaterials: Towards a release library. *NanoImpact* 5 (2017), S. 119-132.
- [24] IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e. V. (DGUV), Berlin. Erich Schmidt, Berlin 1989 – Losebl.-Ausg. [www.ifa-arbeitsmappedigital.de](http://www.ifa-arbeitsmappedigital.de)
- [25] ProCycle – Analyse und toxikologische Bewertung von Stäuben aus Recycling- und Verwertungsprozessen von Nanokompositen und Strategien zur Gefährdungs-minimierung. [www.nanopartikel.info/projekte/abgeschlossene-projekte/procycle](http://www.nanopartikel.info/projekte/abgeschlossene-projekte/procycle)
- [26] DIN EN 17058: Exposition am Arbeitsplatz – Beurteilung der inhalativen Exposition gegenüber Nanoobjekten und deren Aggregaten und Agglomeraten (3/2019). Berlin: Beuth, 2019.
- [27] Bekanntmachungen zu Gefahrstoffen: Hergestellte Nanomaterialien (BekGS 527). GMBL. (2016) Nr. 38, S. 754-767. [www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/Bekanntmachung-527.html](http://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/Bekanntmachung-527.html)