



René Fries, Sabine Greßler,
Myrtill Simkó*

Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Carbon Nanotubes) – Teil II: Risiken und Regulierung

Zusammenfassung

Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Carbon Nanotubes, CNTs) können inhaliert und so in den Lungen abgelagert werden. Untersuchungen haben gezeigt, dass spezifische, nämlich lange (10-20 μm), dünne (5-10 nm), nadelförmige sowie biologisch nicht lösliche (biopersistente) CNTs die Entstehung von Lungenerkrankungen fördern und sich ähnlich wie Asbest-Fasern verhalten können. Hingegen lösen kurze oder lange, aber nicht nadelförmige Fasern ebenso wenig entzündliche Veränderungen aus wie einzelne Kohlenstoffpartikel.

Bezüglich möglicher Umweltvorteile durch die Verwendung von CNTs (z. B. Ressourceneinsparungen durch leichtere Werkstoffe) fehlen bislang noch umfassende Lebenszyklus-Analysen. Derzeit wird zur Herstellung von CNTs jedenfalls noch ein sehr hoher Energieeinsatz benötigt, der möglichen Umweltvorteilen entgegensteht. Aufgrund ihrer hohen Reaktivität und ihrer Fähigkeit, andere Substanzen transportieren zu können, bestehen Bedenken bezüglich einer möglichen Ökotoxizität von CNTs. Gleichzeitig liegen erst wenige Daten vor, wobei die Ergebnisse kontrovers diskutiert werden. Aufgrund des Fehlens verlässlicher Angaben zur Exposition ist derzeit eine adäquate Abschätzung der gesundheitlichen und/oder umweltrelevanten Risiken nicht möglich.

Für CNTs, wie auch für alle anderen Nanomaterialien, gibt es derzeit weder im Chemikalien- noch im ArbeitnehmerInnenenschutz-Recht spezielle Regelungen. Zum Schutz der ArbeitnehmerInnen empfehlen einschlägige Behörden gemäß dem Vorsorgeprinzip Maßnahmen zu ergreifen, um eine Exposition zu vermeiden oder diese so gering wie möglich zu halten.

* Korrespondenzautorin

Einleitung

Der Einsatz von Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Carbon Nanotubes, CNT) von der Technik bis hin zur Medizin erweckt große Hoffnungen auf innovative Anwendungen und damit auch auf erhebliche wirtschaftliche Potenziale (siehe dazu Dossier Nr. 22). Daneben gibt es jedoch auch den begründeten Verdacht, dass durch CNTs (wenn sie verwendet werden) nachteilige Auswirkungen auf die Gesundheit und das Ökosystem auftreten könnten. Manche dieser gesundheitlichen Auswirkungen könnten durch die Vermeidung spezifischer CNTs vermieden werden. Schwierigkeiten gibt es auch bei den Nachweisverfahren und Messmethoden. Zurzeit gibt es noch keine zuverlässige Technologie, um Messungen von CNT-Konzentrationen und ihrer Analyse gleichzeitig durchzuführen, zum Beispiel am Arbeitsplatz. Dies gilt allerdings auch für die meisten Gefahrenstoffe. Dieses Dossier gibt eine Übersicht über mögliche Risiken durch CNTs für die Gesundheit und Umwelt sowie Einblick in die Aktivitäten zur Regulierung.

Toxizität

Im ersten Jahrzehnt nach der Entdeckung der CNTs¹ wurden die potentiellen gesundheitsschädigenden Auswirkungen nicht näher untersucht – vor allem auch deshalb, weil mit den zunächst verwendeten Herstellungsverfahren CNTs nur im Labormaßstab und zu hohen Kosten erzeugt wurden². Als jedoch um die Jahrtausendwende durch neue Verfahren (chemische Gasphasenabscheidung bei reduziertem Druck) die Herstellung von größeren Mengen von CNTs in industriellem Rahmen möglich wurde, rückten die gesundheitlichen Auswirkungen dieses Materials verstärkt in den Fokus toxikologischer Untersuchungen.

Es war zunächst die Ähnlichkeit mit Asbest-Fasern hinsichtlich Gestalt und Beständigkeit, welche die ersten Warnungen auslöste, denn als Folge des Umgangs mit unterschiedlichen Asbest-Materialien sind entzündliche Reaktionen in der Lunge bekannt, die zu Lungenkrebs und/oder Mesotheliomen (Bindegewebstumore im Bereich des Brustfells bzw. Pleura) führen können. Sie können, müssen aber nicht zwangsläufig bösartig sein und entstehen, indem Makrophagen (Fresszellen) die eingedrungenen nadelförmigen Asbestfasern aufzunehmen versuchen, die aber dafür zu lang sind. Deshalb entstehen so genannte Riesenzellen, da mehrere Zellen miteinander verschmelzen, um die Faser erfolgreich aufnehmen zu können. Durch die chronische Aktivierung dieser Zellen (ständige Versuche, die Fasern zu verdauen) entstehen knotenartige Gewebsneubildungen, so genannte Granulome, die sich über eine lange Latenzzeit von 30 bis 40 Jahren zu einem Mesotheliom entwickeln können. Dies könnte dadurch bedingt sein, dass die Fasern nur sehr langsam von der Innenseite der Lunge hin zum Bauchfell wandern³ und während dieser Zeit nicht abgebaut werden.

Es sollte nochmals betont werden, dass CNTs sehr vielfältig sein können und ihre biologische Wirksamkeit von ihrer Form abhängt. Dabei wird angenommen, dass, wenn CNTs wie Asbestfasern aussehen, sie sich auch ähnlich wie Asbest in der Lunge verhalten. Um das zu prüfen, werden die meisten Untersuchungen mittels sogenannter Inhalationsstudien an Tieren (in vivo, meist an Ratten oder Mäusen) durchgeführt. Die Tiere erhalten die CNTs entweder über Einatmen durch die Nase, oder die Fasern werden direkt in die Lungen oder in den Brustraum appliziert (instilliert).

So hat z. B. eine Arbeitsgruppe an einem speziellen Mausmodell festgestellt, dass in das Bauchfell (intraperitoneal) verabreichte, lange (ca. 20 μm), nadelförmige Na-

nanoröhrchen chronische Entzündung hervorrufen, während kurze nadelförmige oder gekräuselte und auch lange gekräuselte Nanoröhrchen keine solchen Effekte induzieren. Da diese Nanoröhrchen aufgrund ihrer Beschaffenheit (Form, Länge und Löslichkeit) ähnlich wie Asbestfasern sind, wurde ein vergleichbarer Wirkmechanismus diskutiert. In der Studie wurden bewusst Nanoröhrchen verwendet, die Asbestfasern bezüglich Form und Länge ähneln, aber auch andere um die Wirkungen zu vergleichen. Die Ergebnisse zeigen, dass hohe Konzentrationen (50 µg/pro Maus, wobei eine Maus ca. 20 g wiegt), lange (20 µm) und nadelförmige, nicht aber kurze und/oder gekrümmte Nanoröhrchen chronische Entzündung (Granulome) induzieren können⁴. Eine ähnliche Studie wurde mit langen und dicken SWCNTs (single wall CNTs) und MWCNTs (multi wall CNTs) an Mäusen durchgeführt. Am stärksten wirkten lange und starre sowie dicke und starre MWCNTs, während kurze und dünne sowie biegsame SWCNTs kaum Entzündungen auslösten⁵.

Es ist auch bekannt, dass die Oberflächeneigenschaften von Nanopartikeln deren biologische Wirksamkeit (Effektivität) beeinflussen können. So wurde z. B. gezeigt, dass wasserlöslich gemachte SWCNTs nach Injektion in Mäuse (bis 400 µg/Maus) mit einer Halbwertszeit von drei Stunden über die Nieren rasch ausgeschieden werden⁶. Eine andere Arbeitsgruppe zeigte ähnliche Ergebnisse, wobei chemisch veränderte (hydroxylierte) SWCNTs sich schnell im Körper verteilen, und zwar unabhängig von der Applikationsform (intravenös, unter die Haut oder in den Bauchraum injiziert) und auch genau so schnell mit dem Urin ausgeschieden wurden⁷. Das heißt, dass CNTs, die nicht biopersistent sind, leicht im Körper abgebaut werden können.

Nach einer einzigen inhalativen Exposition von Mäusen, die Nanoröhrchen in einer sehr hohen Konzentration (30 mg/m³) an MWCNTs (0,5 bis 50 µm) eingeatmet hatten, wurde gezeigt, dass die Partikel in die Subpleura, also unter das Bauchfell eindringen. Bei niedrigeren Konzentrationen (1 mg/m³) konnten keine derartigen Effekte beobachtet werden⁸. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen wurde in einer weiteren Studie⁹ festgestellt, dass eingeatmete MWCNTs (ca 4 µm, 10-80 µg per Maus) nach 56 Tagen die Pleura erreichten und dort entzündliche Reaktionen auslösten. Diese Erkenntnisse sind von großer Bedeutung, da pathogene Fasern (wie Asbest) gerade in der Pleurahöhle Erkrankungen wie Mesotheliome bewirken.

Allerdings werden bei Untersuchungen an Tieren zur Aufklärung der biologischen Wirkmechanismen und somit der Wirksamkeit von Nanopartikeln extrem hohe Dosierungen verwendet. In einer der oben angeführten Studien atmeten Mäuse jeweils 30 mg MWCNTs pro m³ Luft ein. Diese Menge entspricht umgerechnet auf das durchschnittliche Körpergewicht eines Menschen von 70 kg etwa 100 g pro m³ Luft. Da CNTs sehr leicht sind, haben 100 g ein Volumen von fast 700 ml¹⁰. Für eine Maus mit ca. 20 g sind also 30 mg/m³ Luft CNTs eine sehr große Menge. Solche Tests sind sehr wichtig, dennoch sind die Daten nur vorläufig und die Ergebnisse zeigen nur die kurzzeitigen Auswirkungen. Es fehlen immer noch Langzeitstudien mit wirklichkeitsnahen Belastungen von CNTs.

Wie verhalten sich CNTs, wenn sie über den Mund in den Körper gelangen? Zur akuten Toxizität durch oral aufgenommene SWCNTs gibt es nur eine Studie¹¹. Hierbei wurden Mäusen in einer Einzeldosis von 1.000 mg/kg Körpergewicht drei verschiedene Arten von SWCNTs verabreicht: SWCNTs (1 nm × 1-2 µm, 25 % Fe, metallische Verunreinigung), gereinigte SWCNTs (1 nm × 1-2 µm, < 4 % Fe) und ultrakurze (1 nm × 20-80 nm, < 1,5 % Fe). Trotz der hohen Konzentrationen und unterschiedlichen CNT-Typen konnte nach 14 Tagen keine toxische Wirkung beobachtet werden.

Auch in-vitro-Studien (Zellkultur-Experimente) zeigen Gefahrenpotenziale sowie die Wirkmechanismen von Stoffen wie CNTs, wobei aber die in-vivo-Situation nicht nachgestellt werden kann. Die Zahl der in-vitro-Studien ist sehr groß, wobei unterschiedliche Zellsysteme, CNTs, Konzentrationen sowie Funktionalisierungen (Veränderungen der Oberfläche) verwendet wurden, um Wirkmechanismen aufzudecken oder um Veränderungen der Erbsubstanz, also das gentoxische Potenzial von CNTs zu untersuchen. Aber auch zur Feststellung möglicher positiver Effekte und deren Mechanismen wurden Standard- und modifizierte in-vitro-Tests durchgeführt. Gentoxische Effekte können entweder primär aufgrund eines direkten Kontakts mit der DNA oder sekundär durch entzündliche Reaktionen wie die Bildung von reaktiven Sauerstoffspezies (ROS) entstehen (siehe¹²). Es wurde gezeigt, dass beides möglich ist, wobei auch die Reinheit der verabreichten CNTs eine Rolle spielt. Durch die Herstellung von CNTs entstehen auch metallische Nebenprodukte, die einen Effekt verstärken, aber auch induzieren können. Je nach biologischem System wurden widersprüchliche Ergebnisse beschrieben, und so

ist das gentoxische Potenzial von CNTs in vitro derzeit nicht eindeutig geklärt (ausführliche Übersichtsartikel siehe^{5; 13; 14; 15}).

Wegen der sehr geringen Masse und der kleinen Abmessungen können CNTs als Schwebstoff lange in der Luft verbleiben, dadurch eingeatmet werden und bis in die kleinsten Verästelungen der Lungen gelangen. Es gibt nur sehr wenige Informationen darüber, ob CNTs in biologischer Umgebung – d. h. unter natürlichen Bedingungen – abgebaut werden können. Eine Arbeitsgruppe hat beschrieben, dass SWCNTs (in vitro) mit Hilfe natürlicher Enzyme abgebaut werden können¹⁶. Ob und wie schnell CNTs abgebaut werden, muss noch geklärt werden, da diese Information auch wichtige Auskünfte über die Bioverfügbarkeit liefert. Da CNTs über längere Zeit pathologische Auswirkungen haben können, sind diese Daten sehr wichtig.

Eine 2010 vorgelegte Übersichtsstudie¹⁷ beurteilt die Ergebnisse zur Toxizität von CNTs zusammenfassend. Vor allem wird auf Risiken für beruflich exponierte Personen hingewiesen und die bereits allgemein gültige These bestätigt, dass sehr spezifische, nämlich lange, dünne, nadelförmige und biopersistente CNTs pathologische Auswirkungen haben können, die vergleichbar mit denjenigen sind, die durch Asbestfasern hervorgerufen werden.

Umweltauswirkungen

Nanotechnologische Verfahren und Produkte versprechen u. a. auch Umweltvorteile, etwa durch Einsparungen von Rohstoffen und Energie. Bauteile aus mit CNTs optimierten Kunststoffen für Fahrzeuge oder Flugzeuge könnten in Zukunft über eine Gewichtsreduktion den Treibstoffverbrauch senken. Auch die thermischen und mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen könnten verbessert werden, sodass diese zunehmend in Konkurrenz zu metallischen Werkstoffen treten¹⁸. Allerdings bewerten bisherige Arbeiten Umweltlastungspotenziale vor allem qualitativ, Lebenszyklus-Analysen (LCA) liegen nur vereinzelt vor. In der Regel fehlen bei der Beschreibung von Umweltvorteilen nanotechnologischer Produkte und Anwendungen, Analysen und Bewertungen des Ressourcen- und Energieverbrauchs bei der Herstellung. Umweltorganisationen befürchten, dass die behaupteten Umweltvorteile übertrieben sein könnten und warnen davor, dass die neue Technologie sogar mit hö-

heren Energie- und Umweltkosten einhergehen könnte¹⁸. Die Herstellung von CNTs erfordert tatsächlich sehr viel Energie – erste Schätzungen sprechen von 0,1 bis 1,0 TJ (Terajoule) pro Kilogramm¹⁹. Ein TJ würde in etwa der Energiemenge entsprechen, die in 167 Barrel Erdöl (ca. 26.550 Liter) stecken¹⁹. Demnach wären CNTs eines der energieintensivsten Materialien, die uns bekannt sind. Allerdings unterscheiden sich die Herstellungsmethoden sehr stark hinsichtlich ihres Energieverbrauchs. Daher steht zu erwarten, dass aufgrund von Fortschritt und Entwicklung der Herstellungsprozesse der Energieverbrauch sinken wird.

Aufgrund ihrer hohen Reaktivität und ihrer Fähigkeit, andere Substanzen transportieren zu können, bestehen Bedenken bezüglich einer möglichen Ökotoxizität von CNTs. Doch Daten liegen erst wenige vor und die Ergebnisse werden kontroversiell diskutiert. Regenbogenforellen (*Oncorhynchus mykiss*) wurden z. B. hohen Konzentrationen von SWCNTs (0,1; 0,25 oder 0,5 mg pro Liter Wasser) für die Dauer von bis zu zehn Tagen ausgesetzt, wonach die Fische insbesondere dosisabhängige krankhafte Veränderungen an den Kiemen zeigten²⁰. Larven des Krallenfrosches (*Xenopus laevis*) wurden zwölf Tage lang einer Konzentration von 10 bis 500 mg doppelwandiger CNTs pro Liter Wasser ausgesetzt. Eine akute Toxizität wurde bei allen Konzentrationen aufgrund einer Blockierung der Kiemen und/oder des Verdauungstraktes festgestellt. Unter dem Elektronenmikroskop waren schwarze Ansammlungen von CNTs in den betreffenden Organen zu erkennen²¹. Bislang gibt es keine Analysen an marinen Organismen oder Ökosystemen²², hingegen eine Reihe methodischer Probleme, um das toxikologische Profil von CNTs zu bestimmen. Für Untersuchungen müssen CNTs in Wasser gelöst werden und aufgrund ihrer sehr schlechten Löslichkeit werden dazu sehr unterschiedliche Methoden und chemische Lösungsmittel verwendet, die wiederum Einfluss auf das Testergebnis haben können. Darüber hinaus unterscheiden sich CNTs, wie bereits betont, in Struktur, Größenverteilung, Oberflächenchemie und Oberflächenladung, Agglomerationsverhalten und Reinheit. Diese unterschiedlichen Charakteristika haben entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität und somit auch auf die Toxizität. Ein weiterer Kritikpunkt sind die oft unrealistisch hohen Dosierungen, die in Ökotoxizitätstests verwendet werden. Während einerseits die Eigenschaften von CNTs eine Agglomeration (Zusammenballung) und Sedimentierung (Absinken) im Wasser vermuten lassen, werden CNTs in diesen Versuchen oft

oberflächenfunktionalisiert (etwa durch chemische Verbindungen oder durch eine Beschichtung), wodurch sich ihre Stabilität in Gewässersystemen erhöhen kann und ihr Umweltverhalten wie auch ihre Toxizität beeinflusst werden können²².

Zur Identifizierung eines möglichen Umwelttrisikos sind auch Daten zur Exposition unerlässlich, die jedoch bislang noch nicht vorliegen. Eine Schätzung für 2007/08 geht von einem weltweiten Produktionsvolumen von höchstens 500 t aus²³. Aufgrund fehlender Informationen zu Produkten mit CNTs ist die Abschätzung jedoch äußerst schwierig. Nachdem CNTs in Konsumprodukten vor allem fest in ein Trägermaterial integriert sind (z. B. in Kunststoffen), erscheint den Autoren jener Studie weniger die Gebrauchsphase als vielmehr die Müllverbrennung als Quelle für einen möglichen Umwelteintrag von Relevanz. Da die Temperaturen in solchen Anlagen höher liegen als die Entzündungstemperatur von CNTs sollten diese aber theoretisch vollständig verbrennen. Es sind jedoch Szenarien denkbar, in denen CNTs den Verbrennungsprozess überstehen. In diesem Fall wird geschätzt, dass etwa 0,1 % der Gesamtmenge an CNTs von den Filtern nicht aufgehalten werden und in die Umwelt gelangen können. Eine andere Studie schätzt die derzeitigen Umweltkonzentrationen von CNTs in Europa und den USA hingegen als so gering ein, dass kein Risiko zu erwarten sei²⁴.

Regulierung und Arbeitnehmerinnenschutz

Innerhalb der Europäischen Union fallen Nanomaterialien unter das Chemikalienregime von REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals). REACH erfasst alle Chemikalien in einer zentralen Datenbank, welche in Mengen ab einer Tonne pro Jahr und Hersteller in der EU erzeugt oder importiert werden. Eine Stoffsicherheitsbewertung ist erst ab einer Menge von zehn Tonnen pro Jahr vorgesehen. Vielfach wird kritisiert, dass REACH nanospezifische Eigenschaften nicht ausreichend berücksichtigt²⁵. Grundsätzlich besteht die Möglichkeit für besonders bedenklich erscheinende Substanzen Einschränkungen nach den Artikel 57 REACH vorzunehmen. Die Überprüfung durch die Europäische Chemikalienagentur (ECHA) kann jedoch erst nach dem Durchlaufen eines aufwändigen Kommentierungs- und Konsultationsverfahren und einer Zustimmung

durch den Ausschuss der Mitgliedsstaaten erfolgen. Die im Sommer 2010 veröffentlichte neue ECHA-Kandidatenliste der Substanzen mit sehr hohe Bedenklichkeit (SVHCs, substances of very high concern) enthält fast vierzig Substanzen – keines davon ist ein Nanomaterial. Durch die Festlegung einer hohen Mengenschwelle – von einer Jahrestonne oder mehr für die Registrierung und von mehr als zehn Jahrestonnen für die verpflichtende Vorlage einer Stoffsicherheitsbeurteilung – werden zudem viele nanoskaligen Chemikalien gar nicht erfasst.

Das Chemikalienrecht in der EU wie auch in den USA (TSCA; Toxic Substances Control Act) verwendet als bestimmendes Kriterium ausschließlich die „molekulare Identität“ eines Stoffes, d. h. die chemische Zusammensetzung. Die Partikelgröße oder nanospezifische Eigenschaften werden dabei nicht in Betracht gezogen. Diese Problematik wurde insbesondere bei der Regulierung von auf Kohlenstoff basierenden Materialien deutlich. In REACH wurde Kohlenstoff ursprünglich als unbedenklich („minimum risk because of its intrinsic properties“) geführt. Doch Ende 2008 wurde diese generelle Unbedenklichkeitserklärung unter explizitem Hinweis auf nanoskalige Formen von Kohlenstoff aufgehoben²⁶. Neben Kohlenstoff, „Carbon Black“ und Graphit erhielten nunmehr auch die C60-Fullerene gemäß den internationalen Bezeichnungsstandards für Chemikalien eine eigene CAS-Registrierungsnummer (Chemical Abstracts Service), da sich diese Materialien trotz gleicher molekularer Identität deutlich unterscheiden. Für die CNTs ist dies noch ausständig (Tabelle 1).

Tabelle 1:
EC und CAS-Registrierungsnummer (Chemical Abstracts Service) zur kohlenstoffhaltigen nanoskaligen Materialien

Formen von Kohlenstoff – Substanzbezeichnung	EC No.	CAS No.
Carbon	231-153-3	7440-44-0
Carbon Black	215-609-9	1330-86-4
Graphite	231-955-3	7782-42-5
Fullerene C ₆₀	–	99685-96-8
CNTs	–	–

In den USA hingegen unterliegen CNTs im Rahmen des Gesetzes über toxische Substanzen (TSCA) seit Oktober 2010 strengen Meldepflichten. Ihre Herstellung, Import oder Verwendung (auch als Fortführung von bereits laufenden Aktivitäten) muss gemeldet werden. Die Behörde muss dann innerhalb von 90 Tagen entscheiden, ob Import oder Umgang mit diesen Stoffen erfolgen darf. Ausgenommen sind lediglich die in eine feste Matrix eingebetteten CNTs. (Für eine Übersicht zu den Regelungen von Nanomaterialien – insbesondere von CNTs – innerhalb der EU, den USA sowie Australien und Japan siehe Tabelle 2.)

Im Bereich des ArbeitnehmerInnenschutzes gibt es innerhalb der EU keine nanospezifischen Regulierungen. Die EU-Verordnung²⁷ legt als Minimalerfordernis Verpflichtungen zum Schutz der Beschäftigten vor Gefahren und Gesundheitsschäden fest, ohne dabei Nanomaterialien explizit zu erwähnen. Die zuständige britische Behörde – „Health and Safety Executive“ (HSE) – verwies bereits vor Jahren auf die „Zehn Empfehlungen zu Industriellen Anwendungen der Nanotechnologien“, die von der Royal Society gemeinsam mit der Royal Academy of Engineering veröffentlicht wurden²⁵. Ähnlich wie diese Empfehlungen raten die HSE-Verantwortlichen zu Vorsorge und zu weitgehender Vermeidung von Risiken. In einer Ausarbeitung 2009 wurde festgehalten, dass es sich bei CNTs um „sehr besorgniserregende Substanzen“ handelt. Zwar liegen nur für einige Arten von CNTs detaillierte Testergebnisse vor (siehe oben), dennoch sollten sich Schutz- und Minimierungsmaßnahmen am Vorsorgeprinzip orientieren und für alle Arten von CNT-Materialien gültig sein. Sofern die Verwendung von CNTs nicht gänzlich vermieden werden kann, muss durchwegs ein hohes Schutz- und Kontrollniveau gesichert werden²⁸. Die HSE hat nach der Vorlage eines Entwurfs der Standardisierungsorganisation „The British Standards Institution“ (BSI) auf die besonderen Schwierigkeiten der Messung der besonders dünnen und leichten CNT-Materialien hingewiesen. Vom BSI wurde ein Grenzwert von 0,01 Fasern/ml vorgeschlagen, doch für die Kontrolle dieses Wertes wären sehr zeitaufwändige elektronenmikroskopische und andere Untersuchungen notwendig.

Tabelle 2: Exemplarisch ausgewählte Länder und ihre CNT-Regulierung

Land	Regelung von Nanomaterialien – speziell CNT	Quellen
EU	<ul style="list-style-type: none"> derzeit keine nanospezifische Regelung seit dem Inkrafttreten von REACH in 2008 müssen grundsätzlich unter Beachtung des Vorsorgeprinzips alle Chemikalien oberhalb 1 JT vor deren Verwendung bei der EU-Behörde (ECHA) registriert werden. Grundsätzlich gilt, dass für „chemische Äquivalente“ von bereits registrierten Stoffen keine erneute Registrierung erforderlich ist <p>Forderung nach Veränderungen</p> <ul style="list-style-type: none"> EU-Parlament fordert Behandlung sämtlicher Nanomaterialien als neue Stoffe, sowie eine Übersicht aller verwendeten Nanomaterialien und die Evaluierung der Regulative durch die EU-Kommission vor 2012 <p>Erste Neuregelungen</p> <ul style="list-style-type: none"> Für Kohlenstoff (Carbon) wurde 2008 die generelle Unbedenklichkeitsklärung mit dem expliziten Hinweis auf Nanorissen aufgehoben Im internationalen Rahmen wurde bereits für Fullerene C60 anerkannt, dass diese Substanzen besondere Eigenschaften haben und eine eigene CAS-Kennzeichnung verdienen für CNTs ist dies noch nicht erfolgt 	33; 34 35 26
USA	<ul style="list-style-type: none"> bisher freiwillige Informationsübermittlung zu Nano-Substanzen, mit nur wenigen Rückmeldungen von Firmen <p>Neuregelung</p> <ul style="list-style-type: none"> Seit 2010 unterliegen SWCNTs und MWCNTs im Rahmen des Gesetzes über toxische Substanzen strengen Meldepflichten. Herstellung, Import oder Verwendung (auch als Fortführung von bereits laufenden Aktivitäten) müssen gemeldet werden 	36; 37
Australien	<ul style="list-style-type: none"> bisher freiwillige Informationsübermittlung zu Nano-Substanzen <p>Neuregelung</p> <ul style="list-style-type: none"> SWCNTs und MWCNTs sind neue Chemikalien Einfuhr muss unter dem „Industrial Chemicals Notification & Assessment Act 1989“ vorab genehmigt werden über die Details der Regelung wird 2011 entschieden 	38
Japan	<ul style="list-style-type: none"> bisher Gesprächsrunden und Überlegungen sowie Empfehlungen zu CNT-Grenzwerten am Arbeitsplatz 	38

In den USA schlägt das „National Institute for Occupational Safety and Health“ (NIOSH) einen Grenzwert für die Belastung am Arbeitsplatz von kleiner 7 µg CNT je m³ Luft vor. Demgegenüber beträgt der durch die „Occupational Safety and Health Administration“ (OSHA) der EU festgelegte Grenzwert für die in der Luft enthaltenen Graphit-Stäube mit 5 mg/m³ fast die tausendfache Menge an Kohlenstoff²⁹, wobei betont werden muss, dass es sich bei Stäuben um größere und in Folge dessen auch schwerere Partikel handelt. Als Messverfahren schlägt die NIOSH vor, die bereits 1999 für Kohlenstoff-Feinstaub ausgearbeitete „Methode 5040“^{30; 31} zu verwenden. Dabei wird ein Luftvolumen durch einen Quarzfilter gesaugt und der dort zurückgehaltene Niederschlag

von Kohlenstoff durch thermo-optische Verfahren („EGA-evolved gas analysis“) gemessen. Der vorgeschlagenen Werte von 7 µg CNT je m³ Luft ist der geringste noch zuverlässig messbare Wert³². Selbst bei diesem Wert sieht die NIOSH bereits erhöhte Risiken für schädliche Auswirkungen für die Lungen. Da die Festlegung eines sinnvollen und effektiven Grenzwertes für CNT am Arbeitsplatz von der Kenntnis der Exposition abhängt und in Folge dessen von der Messtechnik, ist es unerlässlich die Forschung auf diesem Gebiet zu fördern. Bis dies möglich ist, sollten Anstrengungen unternommen werden, die CNT-Belastung der Luft auf ein Minimum auch unterhalb dieses Wertes zu reduzieren.

Fazit

Es gibt Hinweise auf schädliche Auswirkungen von hoch dosierten und ganz spezifisch strukturierten CNTs (nadelförmig, lang, dünn, biopersistent) in den Lungen. Um konkrete Aussagen zu Risiken zu treffen, müssen die Wirkmechanismen und die Dosis-Wirkungsbeziehungen geklärt werden. Um mögliche Risiken zu vermeiden, wird jedoch in vielen Publikationen – so auch in diesem Dossier – empfohlen, Kontaminationen mit und, wenn möglich, die Nutzung von nadelförmigen und somit eventuell pathologisch wirkenden CNTs zu vermeiden. Mittels CNT optimierte Werkstoffe versprechen Umweltvorteile durch Ressourcensparungen, jedoch fehlen bislang noch umfassende Lebenszyklus-Analysen. Daten zur Ökotoxizität von CNTs liegen erst wenige vor und werden kontrovers diskutiert. Zur Abschätzung eines möglichen Umweltrisikos fehlen verlässliche Angaben zur Exposition. Weder im Chemikalienrecht noch in den Bestimmungen zum ArbeitnehmerInnenschutz wird der Umgang mit CNTs derzeit speziell geregelt. Zwar fallen diese wie alle anderen Chemikalien auch unter die Bestimmungen von REACH, die festgelegten Mengenschwellen für eine Registrierung (1 JT) und verpflichtende Sicherheitsüberprüfung (10 JT) sind so gewählt, dass möglicherweise nicht alle CNT-Hersteller erfasst werden. Zudem werden die CNT-spezifischen Charakteristika nicht berücksichtigt. Im Bereich des ArbeitnehmerInnenschutzes wird international an der Festlegung von Grenzwerten für die Luftbelastung am Arbeitsplatz mit CNTs gearbeitet. Spezielle Bestimmungen gibt es jedoch bislang noch nicht. Hinzu kommt ein erheblicher Forschungs- und Entwicklungsbedarf im Bereich der Analyse- und Nachweisverfahren. Um ArbeitnehmerInnen zu schützen, wird von einschlägigen Behörden vorgeschlagen, gemäß dem Vorsorgeprinzip eine Exposition so gering wie möglich zu halten.

Anmerkungen und Literaturhinweise

- 1 Iijima, S., 1991, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354, 56-58.
- 2 Ma-Hock, L., Treumann, S., Strauss, V., Brill, S., Luizi, F., Mertler, M., Wiench, K., Gamer, A. O., van Ravenzwaay, B. und Landsiedel, R., 2009, Inhalation toxicity of multiwall carbon nanotubes in rats exposed for 3 months, *Toxicological Sciences* 112(2), 468-481.
- 3 Philbrick, M., 2010, An anticipatory governance approach to carbon nanotubes, *Risk Anal* 30(11), 1708-22.
- 4 Poland, C. A., Duffin, R., Kinloch, I., Maynard, A. D., Wallace, W. A. H., Seaton, A., Stone, V., Brown, S., MacNee, W. und Donaldson, K., 2008, Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study, *Nature Nanotechnology* 3(7), 423-428.
- 5 Yamashita, K., Yoshioka, Y., Higashisaka, K., Morishita, Y., Yoshida, T., Fujimura, M., Kayamuro, H., Nabeshi, H., Yamashita, T., Nagano, K., Abe, Y., Kamada, H., Kawai, Y., Mayumi, T., Yoshikawa, T., Itoh, N., Tsunoda, S.-i. und Tsutsumi, Y., 2010, Carbon nanotubes elicit DNA damage and inflammatory response relative to their size and shape, *Inflammation* 33(4), 276-80.
- 6 Singh, R., Pantarotto, D., Lacerda, L., Pastorin, G., Klumpp, C., Prato, M., Bianco, A. und Kostarelos, K., 2006, Tissue biodistribution and blood clearance rates of intravenously administered carbon nanotube radiotracers, *Proc Natl Acad Sci U S A* 103(9), 3357-62; auch veröffentlicht in: Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America.
- 7 Wang, H., Wang, J., Deng, X., Sun, H., Shi, Z., Gu, Z., Liu, Y. und Zhao, Y., 2004, Biodistribution of carbon single-wall carbon nanotubes in mice, *J Nanosci Nanotechnol* 4(8), 1019-24.
- 8 Ryman-Rasmussen, J. P., Cesta, M. F., Brody, A. R., Shipley-Phillips, J. K., Everitt, J. I., Tewksbury, E. W., Moss, O. R., Wong, B. A., Dodd, D. E., Andersen, M. E. und Bonner, J. C., 2009, Inhaled carbon nanotubes reach the subpleural tissue in mice, *Nature Nanotechnology* 4(11), 747-751.
- 9 Porter, D. W., Hubbs, A. F., Mercer, R. R., Wu, N., Wolfarth, M. G., Sriram, K., Leonard, S., Battelli, L., Schwegler-Berry, D., Friend, S., Andrew, M., Chen, B. T., Tsuruoka, S., Endo, M. und Castranova, V., 2010, Mouse pulmonary dose- and time course-responses induced by exposure to multi-walled carbon nanotubes, *Toxicology* 269(2-3), 136-147.
- 10 Lam, C. W., James, J. T., McCluskey, R., Arepalli, S. und Hunter, R. L., 2006, A review of carbon nanotube toxicity and assessment of potential occupational and environmental health risks, *Crit Rev Toxicol* 36(3), 189-217.
- 11 Kolosnjaj-Tabi, J., Hartman, K. B., Boudjema, S., Ananta, J. S., Morgant, G., Szwarc, H., Wilson, L. J. und Moussa, F., 2010, In vivo behavior of large doses of ultrashort and full-length single-walled carbon nanotubes after oral and intraperitoneal administration to Swiss mice, *ACS Nano* 4(3), 1481-92.
- 12 Simkó, M., Gazsó, A., Fiedeler, U. und Nentwich, M., 2009, *Nanopartikel, Freie Radikale und Oxidativer Stress*. NanoTrust-Dossiers, Nr. 012 hrsg. v. Institut für Technikfolgen-Abschätzung, Wien.
- 13 Sargent, L. M., Reynolds, S. H. und Castranova, V., Potential pulmonary effects of engineered carbon nanotubes: in vitro genotoxic effects, *Nanotoxicology* 4, 396-408.
- 14 Johnston, H. J., Hutchison, G. R., Christensen, F. M., Peters, S., Hankin, S., Aschberger, K. und Stone, V., A critical review of the biological mechanisms underlying the in vivo and in vitro toxicity of carbon nanotubes: The contribution of physico-chemical characteristics, *Nanotoxicology* 4, 207-46.
- 15 Cui, H.-F., Vashist, S. K., Al-Rubeaan, K., Luong, J. H. T. und Sheu, F.-S., 2010, Interfacing carbon nanotubes with living mammalian cells and cytotoxicity issues, *Chemical research in toxicology* 23(7), 1131-1147.
- 16 Kagan, V. E., Konduru, N. V., Feng, W., Allen, B. L., Conroy, J., Volkov, Y., Vlasova, I. I., Belikova, N. A., Yanamala, N., Kapralov, A., Tyurina, Y. Y., Shi, J., Kisin, E. R., Murray, A. R., Franks, J., Stolz, D., Gou, P., Klein-Seetharaman, J., Fadeel, B., Star, A. und Shvedova, A. A., 2010, Carbon nanotubes degraded by neutrophil myeloperoxidase induce less pulmonary inflammation, *Nature Nanotechnology* 5(5), 354-359.
- 17 Aschberger, K., Johnston, H. J., Stone, V., Aitken, R. J., Hankin, S. M., Peters, S. A. K., Tran, C. L. und Christensen, F. M., 2010, Review of carbon nanotubes toxicity and exposure-appraisal of human health risk assessment based on open literature, *Critical Reviews in Toxicology* 40(9), 759-790.
- 18 UBA (Umweltbundesamt), 2006, *Nanotechnik: Chancen und Risiken für Mensch und Umwelt – Hintergrundpapier August 2006*.
- 19 Gutowski, T. G., Liow, J. Y. H. und Sekulic, D. P., 2010, Minimum Exergy Requirements for the Manufacturing of Carbon Nanotubes, *IEEE, International Symposium on Sustainable Systems and Technologies*, 16.-19. Mai 2010, Washington D.C.
- 20 Smith, C., Shaw, B. J. und Handy, R. D., 2007, Toxicity of single walled carbon nanotubes to rainbow trout, (*Oncorhynchus mykiss*): Respiratory toxicity, organ pathologies, and other physiological effects, *Aquatic Toxicology* 82, 94-109.
- 21 Mouchet, F., Landois, P., Sarremejean, E., Bernard, G., Puech, P., Pinelli, E., Flahaut, E. und Gauthier, L., 2008, Characterisation and in vivo ecotoxicity evaluation of double-wall carbon nanotubes in larvae of the amphibian *Xenopus laevis*, *Aquatic Toxicology* 87(2), 127-137.
- 22 Pérez, S., la Farré, M. und Barceló, D., 2009, Analysis, behavior and ecotoxicity of carbon-based nanomaterials in the aquatic environment, *Trends in Analytical Chemistry* 28(6), 820-832.
- 23 Mueller, N. C. und Nowack, B., 2008, Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment, *Environmental Science & Technology* 42(12), 4447-4453.

- ²⁴ Gottschalk, F., Sonderer, T., Scholz, R. W. und Nowack, B., 2009, Modeled Environmental Concentrations of Engineered Nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for Different Regions, *Environ. Sci. Technol.* 43(24), 9216–9222.
- ²⁵ The Royal Society und The Royal Academy of Engineering, 2004, 10 Recommendations, *Journal of Nanoscience and Nanotechnologies* (July 2004), 85-88.
- ²⁶ European Union, 2008, *Regulation EG/987/2008 of the Commission of 8. October 2008 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH) hinsichtlich der Anhänge IV und V.* ABl. L 268/14, 9.10.2008.
- ²⁷ European Council, 1998, *COUNCIL DIRECTIVE 98/24/EC of 7 April 1998 on the protection of the health and safety of workers from the risks related to chemical agents at work (fourteenth individual Directive within the meaning of Article 16(1) of Directive 89/391/EEC)*, 5.5.98.
- ²⁸ HSE (Health and Safety Executive), 2009, Risk management of carbon nanotubes (Information-Sheet).
- ²⁹ OSHA (Occupational Safety & Health Administration) 2010, *Part 1910 – Occupational Safety and Health Standards. 1910 Subpart Z – Toxic and Hazardous Substances. 1910.1000 – Air contaminants.*
- ³⁰ NIOSH, 1999, Elemental Carbon (Diesel Particulate): Method 5040, *NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition* (3).
- ³¹ NIOSH, 2003, DIESEL PARTICULATE MATTER as Elemental Carbon: Method 5040, *NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition* (3).
- ³² NIOSH (USA National Institute for Occupational Safety and Health und Department of Health and Human Services), 2010, *Occupational Exposure to Carbon Nanotubes and Nanofibers. NIOSH Intelligence Bulletin* (Nov. 2010 Draft Version).
- ³³ Heller, D. und Sievering, S., 2009, *Gesundheitliche Risiken von Nanomaterialien nach inhalativer Aufnahme. Darstellung des aktuellen Kenntnisstandes*, Nr. LANUV-Fachbericht 16, Recklinghausen: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz (LANUV) Nordrhein-Westfalen.
- ³⁴ Milieu und RPA, 2010, Information from Industry on Applied Nanomaterials and their Safety: Final Report. Proposal for an EU Reporting System for Nanomaterials, *Nanomaterials on the Market What Regulators Need to Know*, May 2010, Brussels, 9 October 2009.
- ³⁵ ECHA (European Chemicals Agency), 2007, *Guidance for identification and naming of substances under REACH*, June 2007.
- ³⁶ EPA (Environmental Protection Agency), 2009, *Nanoscale Materials Stewardship Program – Interim Report*, January 2009: US-Environmental Protection Agency (EPA).
- ³⁷ EPA (Environmental Protection Agency), 2010, *Multi-Walled Carbon Nanotubes and Single-Walled Carbon Nanotubes; Significant New Use Rules, Federal Register 75(180)*.
- ³⁸ Kobayashi, N., Ogura, I., Gamo, M., Kishimoto, A. und Nakanishi, J., 2009, *Risk Assessment of Manufactured Nanomaterials -Carbon Nanotubes (CNTs)- Interim Report Issued on October 19, 2009. Executive Summary*, Nr. P06041: NEDO.

IMPRESSUM:

Medieninhaber: Österreichische Akademie der Wissenschaften; Juristische Person öffentlichen Rechts (BGBl 569/1921 idF BGBl I 130/2003); Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien

Herausgeber: Institut für Technikfolgen-Abschätzung (ITA); Strohgasse 45/5, A-1030 Wien; www.oeaw.ac.at/ita

Erscheinungsweise: Die NanoTrust-Dossiers erscheinen unregelmäßig und dienen der Veröffentlichung der Forschungsergebnisse des Instituts für Technikfolgen-Abschätzung im Rahmen des Projekts NanoTrust. Die Berichte werden ausschließlich über das Internetportal „[epub.oeaw](http://epub.oeaw.ac.at)“ der Öffentlichkeit zur Verfügung gestellt: epub.oeaw.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/

NanoTrust-Dossier Nr. 024, Mai 2011: epub.oeaw.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/dossier024.pdf

ISSN: 1998-7293



Dieses Dossier steht unter der Creative Commons (Namensnennung-NichtKommerziell-KeineBearbeitung 2.0 Österreich) Lizenz: creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/at/deed.de