



Abschlussbericht

Untersuchungen zum Vorkommen synthetischer Nanopartikel in Wasser und Luft

Projektlaufzeit:

01.07.2016-30.06.2019

UmweltSpezial

Impressum

Untersuchungen zum Vorkommen synthetischer Nanopartikel in Wasser und Luft

Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160
86179 Augsburg
Tel.: 0821 9071-0
E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de
Internet: www.lfu.bayern.de/

Bearbeitung/Text/Konzept:

LfU, Referat 76, Dr. Marina Maier

Redaktion:

LfU, Referat 76, Dr. Michael Gierig/Dr. Martin Wegenke

Bildnachweis:

LfU

Juni 2019

Diese Publikation wird kostenlos im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit der Bayerischen Staatsregierung herausgegeben. Jede entgeltliche Weitergabe ist untersagt. Sie darf weder von den Parteien noch von Wahlwerbenden oder Wahlhelfern im Zeitraum von fünf Monaten vor einer Wahl zum Zweck der Wahlwerbung verwendet werden. Dies gilt für Landtags-, Bundestags-, Kommunal- und Europawahlen. Missbräuchlich ist während dieser Zeit insbesondere die Verteilung auf Wahlveranstaltungen, an Informationsständen der Parteien sowie das Einlegen, Aufdrucken und Aufkleben parteipolitischer Informationen oder Werbemittel. Untersagt ist gleichfalls die Weitergabe an Dritte zum Zweck der Wahlwerbung. Auch ohne zeitlichen Bezug zu einer bevorstehenden Wahl darf die Publikation nicht in einer Weise verwendet werden, die als Parteinahme der Staatsregierung zugunsten einzelner politischer Gruppen verstanden werden könnte. Den Parteien ist es gestattet, die Publikation zur Unterrichtung ihrer eigenen Mitglieder zu verwenden.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte sind vorbehalten. Die publizistische Verwertung der Veröffentlichung – auch von Teilen – wird jedoch ausdrücklich begrüßt. Bitte nehmen Sie Kontakt mit dem Herausgeber auf, der Sie – wenn möglich – mit digitalen Daten der Inhalte und bei der Beschaffung der Wiedergaberechte unterstützt.

Diese Publikation wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Für die Inhalte fremder Internetangebote sind wir nicht verantwortlich.



BAYERN | DIREKT ist Ihr direkter Draht zur Bayerischen Staatsregierung. Unter Tel. 0 89 12 22 20 oder per E-Mail unter direkt@bayern.de erhalten Sie Informationsmaterial und Broschüren, Auskunft zu aktuellen Themen und Internetquellen sowie Hinweise zu Behörden, zuständigen Stellen und Ansprechpartnern bei der Bayerischen Staatsregierung.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	4
1 Einleitung	5
1.1 Sachstand und Problembeschreibung	5
1.2 Projektziele	6
2 Vorgehensweise	7
2.1 Allgemeine Vorgehensweise zum Nachweis von Nanopartikeln in der Umwelt	7
2.2 Entwicklung und Optimierung der Messmethoden	8
2.3 Nachweis von Nanopartikeln in Gewässern	8
2.3.2 Beprobung von Abwässern aus direkt einleitenden Betrieben	9
2.3.3 Beprobung der Abläufe von kommunalen Kläranlagen	10
2.4 Nachweis von Nanopartikeln in Luft	11
3 Ergebnisse	12
3.1 Messverfahren zur Bestimmung von Nanopartikeln in Luft	12
3.2 Nanopartikel in Fließgewässern	13
3.3 Nanopartikel in Abwässern	14
3.4 Nanopartikel in Luft	17
4 Controlling	21
4.1 Beurteilung der Ergebnisse in Relation zu den Projektzielen	21
5 Konsequenzen aus den Ergebnissen – weiterer Handlungsbedarf	22
6 Abkürzungen	23
7 Literatur und Quellen	24

Kurzfassung

Um das Vorkommen von Nanopartikeln in bayerischen Fließgewässern zu erfassen, wurden Messungen an 74 Messstellen durchgeführt. Die Analytik konzentrierte sich auf 8 Metalle, die für industrielle nanotechnologische Anwendungen von Bedeutung sind.

In Fließgewässern wurden die höchsten Werte (300 ng/l) für Nano-Eisen gemessen, die Gehalte von Nano-Zink und Nano-Aluminium waren etwa halb so hoch. Silber, Titan und Nickel lagen in wesentlich geringeren Konzentrationen (< 20 ng/l) vor.

Ähnliche Konzentrationen ergaben Längsschnittmessungen, die in der Donau zwischen Neu-Ulm und Passau an fünf Messstellen durchgeführt wurden. In diesem Flussabschnitt konnten keine signifikanten Konzentrationsänderungen festgestellt werden.

Für die Nanoformen von Silber, Zink, Kupfer, Titan und Cer liegen PNEC-Werte vor, die für eine vorläufige Abschätzung des Umweltrisikos herangezogen wurden. Dabei ergaben sich keine Hinweise, dass die in Fließgewässern gemessenen Konzentrationen ein Umweltrisiko darstellen.

Auf der Grundlage von Datenbankinformationen wurden aus verschiedenen Industriezweigen Unternehmen ausgewählt, die ihre Abwässer direkt in ein Oberflächengewässer einleiten und somit als Emittenten synthetischer Nanopartikel in Betracht kommen. Abwässer von 27 Betrieben wurden untersucht.

In allen Industrieabwässern konnten Nanopartikel nachgewiesen werden. Weit verbreitet waren die Nanoformen von Silber, Zink, Kupfer, Aluminium und Eisen. Nano-Titan, Nano-Nickel und Nano-Cer waren dagegen nur in wenigen Abwässern zu finden. Je nach Herkunft wiesen die Abwässer charakteristische Unterschiede im Nanopartikelspektrum auf. Bezogen auf maximale Frachten und das Spektrum der emittierten Nanopartikel sind vor allem chemische Betriebe sowie Maschinenbau- und Metallverarbeitung bedeutsam.

Aus kommunalen Kläranlagen wurden erheblich weniger NP emittiert als aus Industriebetrieben, der Unterschied betrug mindestens den Faktor 10. Es dominierten Nano-Eisen und Nano-Aluminium, die niedrigsten Frachten wurden für Nano-Cer gemessen.

Für die Bestimmung luftgetragener Nanopartikel wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem die Nanopartikel mittels eines Gasprobenehmers in eine tensidhaltige Lösung überführt und anschließend mit Single Particle ICP-MS bestimmt werden. Das Verfahren wurde nach Validierung eingesetzt, um Luftproben von vier Messstellen des bayerischen Luftüberwachungsmessnetzes zu untersuchen. Die Messstellen repräsentierten den regionalen und städtischen Hintergrund (jeweils 1 Messstelle) sowie eine lokale hohe Verkehrsbelastung (2 Messstellen). An den Standorten mit Verkehrseinfluss wurden wesentlich höhere Konzentrationen an metallischen Nanopartikeln gefunden als an der Hintergrundmessstelle. Die Nanopartikel stammen vermutlich zu einem Großteil aus dem Abrieb von Bremsbelägen und Abgasen. Der Anteil der Metallnanopartikel am Feinstaub (PM₁₀) lag an der ländlichen Messstelle unter 5% und stieg an den verkehrsbelasteten Messstellen auf bis zu 32% an. An verkehrsbelasteten Standorten dominieren kleinere Partikel (< 60 nm), wohingegen an der Hintergrundmessstelle größere Partikel (> 60 nm) überwiegen.

1 Einleitung

1.1 Sachstand und Problembeschreibung

Die Nanotechnologie hat sich in den letzten zehn Jahren rasant entwickelt. In Deutschland befassen sich rund 2250 Unternehmen und Institutionen mit Entwicklung, Produktion und Dienstleistungen im Bereich der Nanotechnologie, in Bayern sind ca. 300 Unternehmen auf diesem Gebiet tätig [1]. Mit der rasanten Expansion nanotechnologischer Verfahren steigt die Wahrscheinlichkeit, dass synthetische Nanomaterialien (sNM) in die Umwelt gelangen. Die wahrscheinlichsten Eintrittspfade sind Luft, Abwasser und Abfall. Für die Freisetzung von Nanomaterialien (NM) sind sowohl Punktquellen als auch diffuse Quellen von Bedeutung. Prinzipiell können NM während des gesamten Lebensweges der Produkte freigesetzt werden.

Während die mögliche Toxizität von Nanomaterialien schon seit einiger Zeit intensiv untersucht wird, ist über die Umweltexposition, d. h. über die Konzentrationen und die Verteilung von sNM in der Umwelt noch kaum etwas bekannt. Informationen über Gehalte von synthetischen Nanomaterialien in verschiedenen Konsumgütern sind spärlich, das Ausmaß der Freisetzung von Nanomaterialien bei Gebrauch, Recycling und Entsorgung ist kaum bekannt und viele Freisetzungsquellen wie menschliche Aktivitäten sind diffus [2]. Dem Mangel an Daten wird mit Modellierungen begegnet, die weitgehend auf Annahmen und Wahrscheinlichkeiten beruhen. Während sich gewollte Freisetzungen von NM

(z. B. bei Altlastensanierungen und der Wasseraufbereitung) einigermaßen genau quantifizieren lassen, wirft die Erfassung ungewollter Emissionen an Punktquellen (Kläranlagen, Müllverbrennung, Produktionsanlagen) größere Probleme auf, da Informationen zu Quellen und den Konzentrationen der NM an den jeweiligen Orten fehlen. Am schwierigsten ist aber die Bestimmung der ungewollten Freisetzung aus diffusen Quellen (z. B. Auswaschung aus Sonnenschutzmitteln, Kosmetika und Textilien), da große räumliche und zeitliche Variationen im Gebrauch der NM-haltigen Produkte bestehen.

Wegen der Unsicherheit von Modellierungen müssen Risikoabschätzungen, die auf berechneten Umweltkonzentrationen beruhen, mit Vorsicht betrachtet werden. Da die Kenntnis der Umweltexposition eine wesentliche Voraussetzung für die Risikoabschätzung ist, sind abschließende Aussagen über die von Nanomaterialien ausgehenden Umweltrisiken gegenwärtig nicht möglich.

Ein weiteres Problem besteht darin, dass die Validität von Modellrechnungen derzeit messtechnisch nicht überprüft werden kann, da natürliche und synthetische NM analytisch noch nicht unterschieden werden können [3]. Es ist davon auszugehen, dass der überwiegende Teil der in der Umwelt vorkommenden NM nicht gezielt hergestellt wurde, sondern entweder aus natürlichen Quellen stammt (z. B. Verwitterungsprozesse, Staubverfrachtungen) oder unbeabsichtigt als Nebenprodukt bei zivilisatorischen Prozessen entsteht (z. B. bei Verbrennungen oder durch Materialabrieb). Um dennoch zu einer Aussage über das Vorkommen von sNM in der Umwelt zu gelangen, muss eine geeignete Messstrategie gefunden werden.

Luftgetragene Nanopartikel, auch als ultrafeine Partikel (UFP) oder Ultrafeinstaub bezeichnet, sind in den letzten Jahren zu einem häufig diskutierten Thema in der Luftreinhaltung geworden. Aufgrund ihrer geringen Größe können UFP besonders tief in die Lungen eindringen und von dort weiter in den Körper gelangen. UFP unterscheiden sich damit in ihren Eigenschaften wesentlich von größeren Partikeln und müssen daher gesondert betrachtet werden. Nach einer britischen Studie enthalten vor allem Autoabgase hohe Konzentrationen an UFP [4].

Zu den Konzentrationen von UFP in der Umwelt liegen weitaus weniger Messdaten vor als für die gesetzlich regulierten gasförmigen Schadstoffe sowie für die Staubfraktionen mit den Partikelgrößen $\leq 2,5 \mu\text{m}$ und $\leq 10 \mu\text{m}$ [5]. Insbesondere der Anteil metallischer UFP aus dem Straßenverkehr scheint aufgrund der zunehmenden Verwendung von metallischen Kraftstoffadditiven, Katalysatoren und Dieselpartikelfiltern im Verhältnis zur Gesamtmenge der von Kraftfahrzeugen emittierten Partikel anzusteigen. Auch durch Bremsabrieb entstehen Emissionen verschiedener Metalle $\leq 0,1 \mu\text{m}$. Obwohl in jüngster Zeit wesentliche Fortschritte in der Charakterisierung von Ultrafeinstaub gemacht wurden, sind die Kenntnisse über seine Eigenschaften und seine Zusammensetzung noch relativ gering.

1.2 Projektziele

Mit dem Vorhaben sollen zum einen Erkenntnisse über den Eintrag synthetischer Nanopartikel (sNP) in die Umwelt in Bayern gewonnen werden. Zum anderen sollen die Untersuchungen Aufschluss geben über die allgemeine Belastung von Wasser und Luft durch Nanopartikel. Die Untersuchungen sollen damit dazu beitragen, die Risikoabschätzung für sNP in der Umwelt auf eine verlässlichere Basis zu stellen. Wasser und Luft stehen im Vordergrund, da diese Umweltmedien von NP-Emissionen direkt betroffen und auch unter Wirkungsaspekten am bedeutsamsten sind. Da sNP nicht selektiv gemessen werden können, wird versucht, durch emittentenbezogene Probenahme eine Differenzierung zwischen synthetischen und natürlichen NP zu erreichen.

Untersuchungen von luftgetragenen ultrafeinen Partikeln (UFP) sollen Erkenntnisse über die Konzentrationen und die chemische Zusammensetzung von $\text{PM}_{0,1}$ liefern. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den Ultrafeinstäuben aus dem Straßenverkehr und hier insbesondere auf metallischen Partikeln. Angesichts der bekannten Toxizität vieler Metalle [6] kann der Metallgehalt von Ultrafeinstäuben ein wichtiger Faktor bei der toxikologischen Beurteilung von UFP sein.

Für die Bestimmung luftgetragener NP steht noch kein Verfahren zur Verfügung. Es sollte geprüft werden, ob das für die Analytik von NP in Wasser etablierte System nach entsprechender Modifizierung auch für die Luftanalytik eingesetzt werden kann.

2 Vorgehensweise

2.1 Allgemeine Vorgehensweise zum Nachweis von Nanopartikeln in der Umwelt

Bislang ist es nicht möglich, synthetische NP selektiv in der Umwelt nachzuweisen [7,8]. Die Gesamtheit der aus einem Emittenten in die Umwelt gelangenden NP kann jedoch durch Messungen im direkten Umfeld der Quelle erfasst werden. Vergleicht man diese Messungen mit der „Hintergrundbelastung“ in emittentenfernen Regionen, lassen sich Rückschlüsse auf den emittentenbedingten Eintrag von NP ziehen. Parallel ist zu ermitteln, welche nanotechnologischen Prozesse in den jeweiligen Emittenten ablaufen und welche synthetischen NP unter den jeweiligen Bedingungen emissionsseitig zu erwarten sind. Aus dem Abgleich von Recherchen und Messungen können Hinweise auf synthetische NP abgeleitet werden.

Die durchgeführten Recherchen [9-16] ergaben, dass Nano-Ag, NanoTiO₂, Nano-Zn/ZnO, Nano-Fe/Fe₂O₃, Nano-Cu/CuO, Nano Al/Al₂(OH)₃, Nano-CeO₂, Nano-Ni, CNT, Carbon Black und Nano-SiO₂ am häufigsten in industriellen Anwendungen eingesetzt werden (Tab. 1).

Tab. 1: Anwendungen und Entstehung von Nanopartikeln in verschiedenen Branchen

Branche	Nanomaterialien und Nanoprodukte		
Chemie [9, 10]	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Nanopulver ▪ Nanodispersionen ▪ Nanopolymerkomposite ▪ Halbleiter 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Füllstoffe ▪ Schmierstoffe ▪ Farbpigmente ▪ Nanoverbundstoffe 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Katalysatoren ▪ Leitfähige Tinten ▪ Imprägnierung
Elektronik [11]	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Beschichtungen (Display, Oberflächen) ▪ Leitende Nanokomposite ▪ Druckbare Elektronik 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Nanosensoren ▪ Leuchtdioden ▪ elektronische Kondensatoren 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Nanomagnete ▪ Datenspeicher ▪ Batterien ▪ Mini-Akkus
Maschinenbau [12, 13]	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Dieseladditive ▪ Antireflexbeschichtungen ▪ Kratzfeste Lacke ▪ Korrosionsschutz 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pulverlacke ▪ Nanoelektronik ▪ Klebmittel ▪ Schmierstoffe 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Nanoimprägnierung ▪ Leichtbaukomposite ▪ Brennstoffzellen ▪ Additive für Reifen
Papier [14, 15]	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Funktionelle Ausstattung von Papieroberflächen (antibakteriell, leitend, glatt) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Rohstoffbehandlung ▪ Nanofarbpigmente 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Additive bei den Herstellungsprozessen
Textil [16]	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Schmutzabweisende Textilien ▪ UV-geschützte Textilien ▪ Antibakterielle Textilien ▪ Duftimprägnierte Textilien 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Abriebbeständige Fasern ▪ Nanooptimierte technische Textilien ▪ Thermoschutzbekleidung 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Textilintegrierte Strom-Erzeugung ▪ Elektrisch leitfähige Textilfasern
Metallverarbeitungsindustrie	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pulverbeschichtung 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Entstehung von nanoskaligen Schwermetallen bei Produktionsprozessen 	

Aufgrund dieser Erkenntnisse konzentrierte sich die Analytik bei Wasserproben auf die acht vorstehend genannten Metalle. CNT, Carbon Black und Nano-SiO₂ können mit der verfügbaren Analytik nicht bestimmt werden.

Im Fall der Luftproben war die Datenlage hinsichtlich der Emission von Nano-Metallen weitaus weniger klar. Zwar liegen über die Metallgehalte von Feinstäuben (PM₁₀, PM_{2,5}) aus Straßenverkehr [17, 18] und Industrie [19] einige Daten vor, doch ist über die Emissionen nanoskaliger Metallpartikel (PM_{0,1}) in die Luft nur wenig bekannt. Aus diesem Grund wurden die Luftproben auf ein breites Spektrum von Metallen untersucht.

2.2 Entwicklung und Optimierung der Messmethoden

Zur Bestimmung von NP wird die asymmetrische Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung [20,21] in Kombination mit der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) bzw. Single Particle (SP-ICPMS) eingesetzt [22,23]. Diese Messtechniken wurden zur Bestimmung von Nanopartikeln in wässrigen Umweltmedien optimiert. Zusätzlich wird zum Nachweis von Nano-Silber in komplexen Matrices (z. B. Abwässer) die Kombination von CPE (*Cloud-Point-Extraktion*) und spICP-MS eingesetzt [24]. Für den Nachweis von NP in Luft wurde die für den aquatischen Bereich etablierte Methodik weiterentwickelt und an die Analytik luftgetragener NP angepasst. Erforderlich war insbesondere die Entwicklung eines Probenahmeverfahrens, mit dem NP aus der Luft quantitativ erfasst werden können. Filtersysteme sind nach den vorliegenden Erkenntnissen ungeeignet, da die NP nur schwer vom Filtermaterial zu trennen sind.

2.3 Nachweis von Nanopartikeln in Gewässern

2.3.1 Beprobung von Fließgewässern

Um Erkenntnisse über das Vorkommen von Nanopartikeln in bayerischen Gewässern zu erhalten, wurde das Messnetz des bayerischen Fließgewässermonitorings für die überblicksweises bzw. operative Überwachung nach Wasserrahmenrichtlinie beprobt. Untersucht wurden 25 Überblicksmessstellen und 49 Messstellen für die operative Überwachung (Abb. 1).

Die **Überblicksmessstellen** sind ein zentraler Baustein in der Erfassung des Gesamtzustandes der Oberflächengewässer. Sie sind in der Regel im Mündungsbereich oder an anderen wesentlichen Stellen im Längsverlauf bedeutender Fließgewässer mit Einzugsgebieten größer 2.500 km² oder an Standgewässern mit einer Oberfläche von größer 10 km² eingerichtet.

Operative Messstellen sind in der Regel an Gewässern eingerichtet, bei denen das Risiko besteht, dass sie die festgelegten Bewirtschaftungsziele nicht erreichen oder bei denen prioritäre Stoffe eingeleitet werden [25]. Es wurde geprüft, ob sich erhöhte lokale Belastungen durch Nanopartikel nachweisen lassen.

An jeder Überblicksmessstelle wurden sechs Stichproben genommen. Jede operative Messstelle wurde zweimal beprobt.

Um mögliche Änderungen der Nanopartikelgehalte im Verlauf eines Fließgewässers (**Längsschnitt**) zu erfassen, wurden Proben von 5 Überblicksmessstellen an der Donau zwischen Ulm und Passau betrachtet.

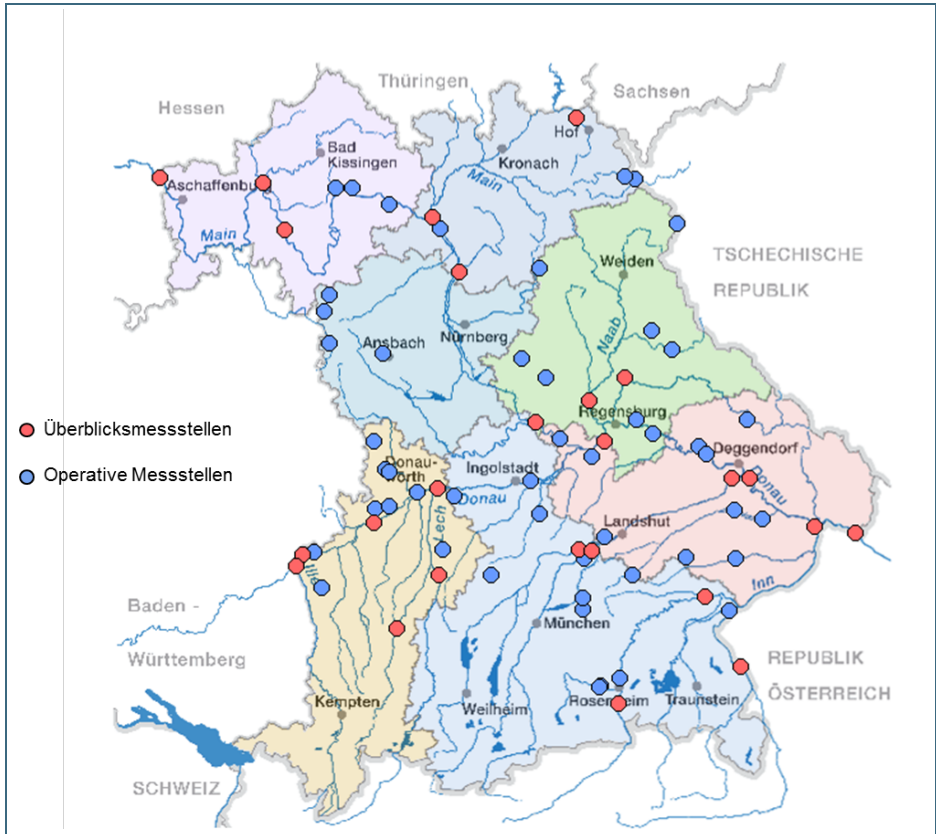


Abb. 1: Untersuchte Überblicks- und operative Messstellen in Bayern

2.3.2 Beprobung von Abwässern aus direkt einleitenden Betrieben

In bayerischen Unternehmen gewinnt die Nanotechnologie immer mehr an Bedeutung. Seit 2006 ist die Anzahl der kleinen und mittleren Unternehmen (KMU), die sich mit Nanotechnologie befassen, um ca. 45% angestiegen. Die Anzahl der Großunternehmen hat sich um ca. 70% erhöht (Abb. 2). Mit Abstand führend im Bereich der Nanotechnologie ist Oberbayern, gefolgt von Schwaben, Mittel- und Oberfranken [26].

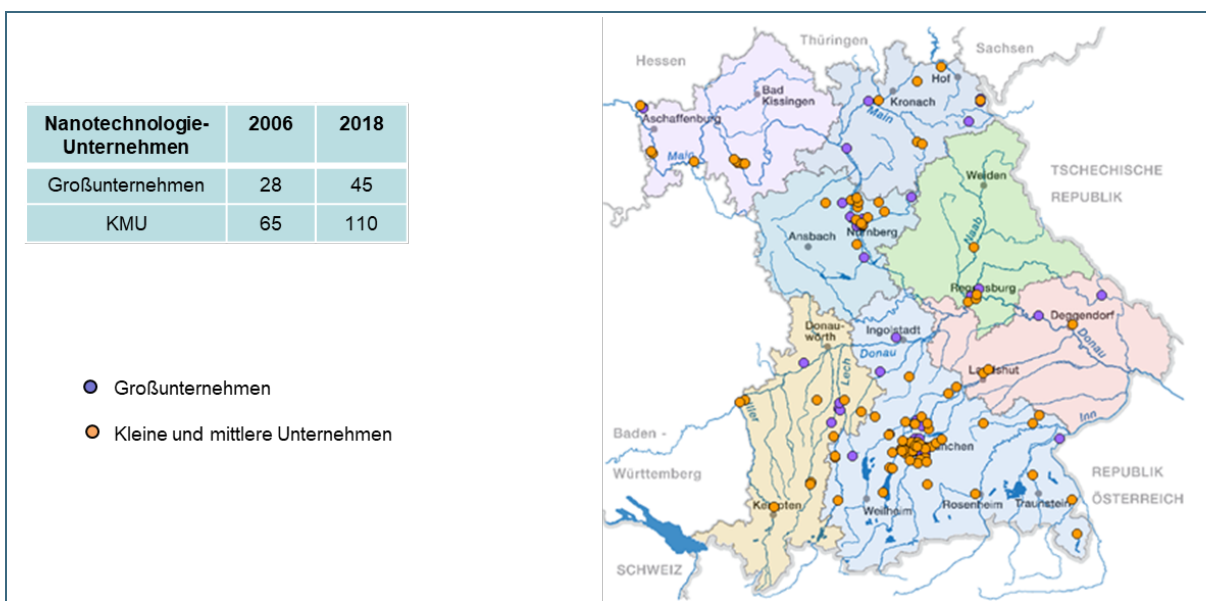


Abb. 2: Nanotechnologie-Unternehmen in Bayern (Stand Mai 2018)

Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass diese Informationen lediglich auf Internetrecherchen und freiwilligen Herstellerangaben basieren und somit nicht den tatsächlichen Einsatz von Nanomaterialien widerspiegeln. Sie zeigen allerdings, dass der Einsatz von Nanopartikeln in Konsumgütern in den letzten Jahren stark zugenommen hat.

Der Grad der Anwendung der Nanotechnologie in einzelnen Unternehmen ist unterschiedlich hoch. Derzeit liegen keine Daten zur Abschätzung von Mengen und Arten der eingesetzten Nanomaterialien vor. Um Hinweise auf die Freisetzung von Nanopartikeln aus Nanotechnologie-Betrieben zu erhalten, wurden Abwässer aus 27 ausgewählten Unternehmen untersucht. Alle Unternehmen sind als Anwender von Nanotechnologien bekannt [26] und gehören unterschiedlichen Branchen an (Abb. 3). Alle Unternehmen sind Direkteinleiter, d.h. sie leiten ihre betrieblichen Abwässer direkt in ein Oberflächengewässer ein. Von jedem Betrieb wurden zwei Stichproben genommen. Für die statistische Auswertung wurden Daten von Voruntersuchungen aus dem vorhergehenden Forschungsvorhaben einbezogen.

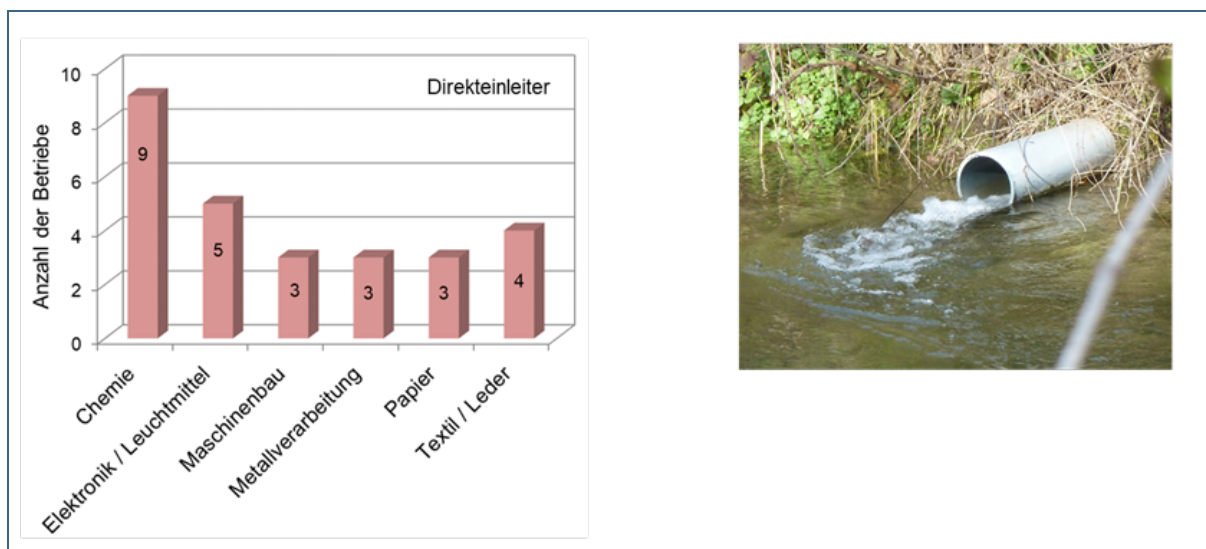


Abb. 3: Untersuchte Nanotechnologie-Unternehmen in Bayern (n=3).

2.3.3 Beprobung der Abläufe von kommunalen Kläranlagen

Um Erkenntnisse über die Emissionen von Nanopartikeln aus kommunalen Kläranlagen zu erhalten, wurden Abläufe aus 8 Kläranlagen untersucht (Abb. 4). Da es sich um Kläranlagen ohne Anschluss von Industrie handelt, wird mit diesen Untersuchungen die nicht-industrielle Belastung durch Nanopartikel erfasst. Durch Vergleich mit Industrieabwässern kann dann der Eintrag aus industriellen Quellen abgeschätzt werden. Kommunale Abwässer können Nanopartikel aus Konsumprodukten enthalten (z. B. aus imprägnierten Textilien, Kosmetika, Sonnenschutzmitteln, Farben etc.) [27, 28, 29]. An den Abläufen der Kläranlagen wurden an 7 Tagen jeweils 24-Stunden-Mischproben entnommen.

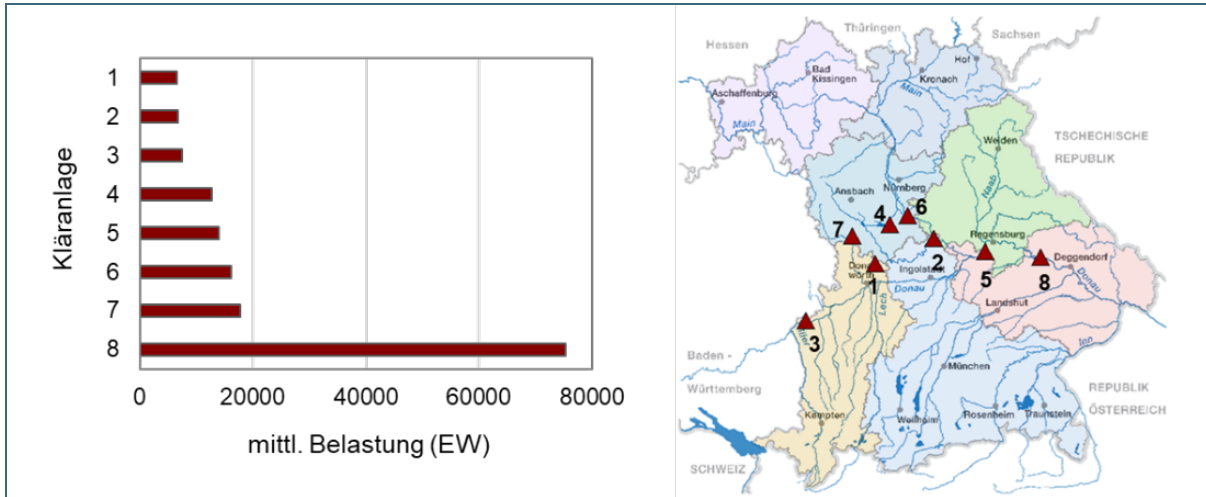


Abb. 4: Untersuchte kommunale Kläranlagen

2.4 Nachweis von Nanopartikeln in Luft

Für die Bestimmung luftgetragener Nanopartikel wurden Proben an vier Messstationen des bayerischen Luftüberwachungsmessnetzes (LÜB) genommen. Die Stationen wurden so gewählt, dass sowohl der regionale Hintergrund (Andechs/Rothenfeld) als auch der städtische Hintergrund (Augsburg/LfU) sowie eine lokale hohe Verkehrsbelastung (München/Landshuter Allee bzw. Augsburg/Karlstraße) erfasst wurden (Abb. 5). Jeder Standort wurde dreimal beprobt.



Abb. 5: Standorte für die Bestimmung luftgetragener Nanopartikel

Zusätzlich wurden im Umfeld eines metallverarbeitenden Unternehmens in Meitingen zweimal Luftproben genommen.

3 Ergebnisse

3.1 Messverfahren zur Bestimmung von Nanopartikeln in Luft

Es wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem Konzentration und Partikelgrößenverteilung von metallischen luftgetragenen Nanopartikeln bestimmt werden können. Mit einem Gasprobenehmer DESAGA GS 312 werden Nanopartikel zunächst aus der Luft in die Tensidlösung abgeschieden und über längere Zeit stabilisiert. Tenside sind amphiphile Moleküle, die sich an Grenzflächen anreichern und in Inneren von Lösungen definierte Aggregate (Mizellen) bilden. Möglichkeiten der Stabilisierung [30,31] bzw. Extraktion von Nanopartikeln in Tensidlösungen sind aus industriellen Prozessen bekannt [24].

Für die Probenahme werden drei in Reihe geschaltete Waschflaschen an den Gasprobenehmer angeschlossen (Abb. 6).

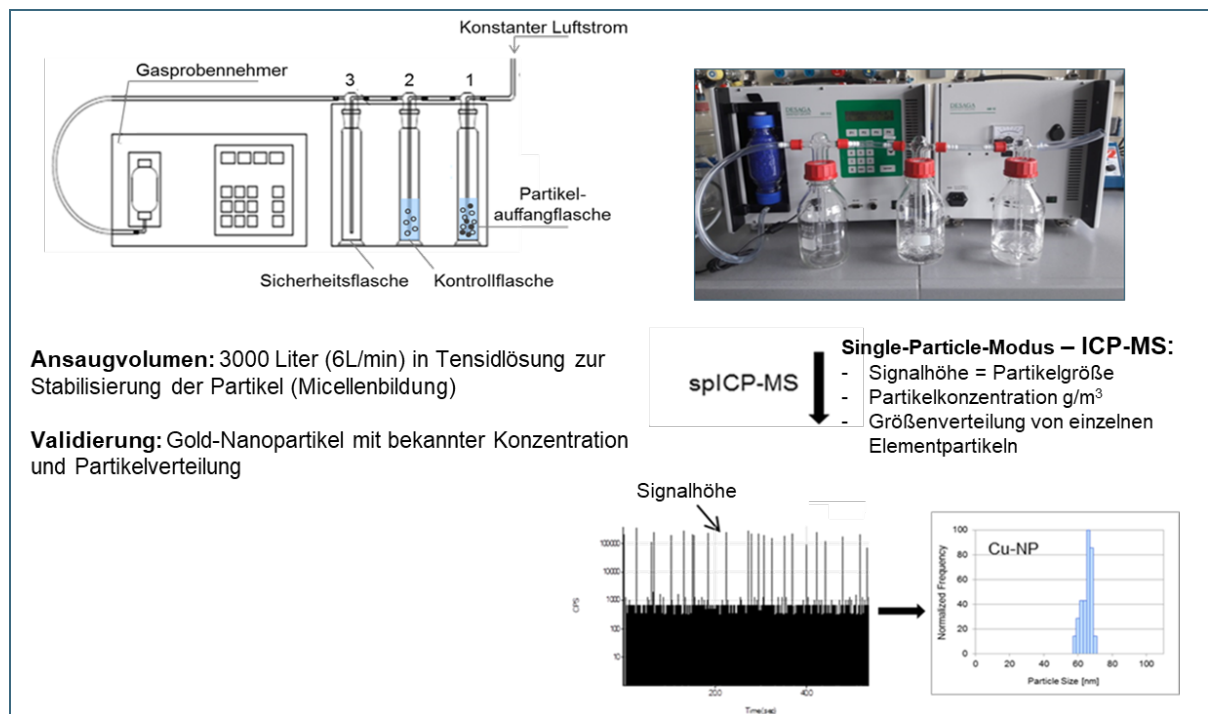


Abb. 6: Schematische Darstellung des Messverfahrens

Die Waschflaschen 1 und 2 enthalten jeweils 100 ml Tensidlösung. Die Luftproben werden mit konstantem Luftstrom in die Waschflasche 1 gesaugt. Waschflasche 2 wird als Kontrollflasche nachgeschaltet, um die quantitative Abscheidung der Nanopartikel sicherzustellen. Waschflasche 3 dient dem Schutz des Systems vor Flüssigkeitsüberschlag. Das Gerät zeigt die genaue Luftströmungsgeschwindigkeit und das angesaugte Luftvolumen an. Die Lösungen in den Waschflaschen 1 und 2 werden mittels Single-Particle-ICP-MS (sp-ICP-MS) untersucht. Dabei werden Größenverteilung und Konzentrationen metallischer Nanopartikel bestimmt (Abb. 6). Die hohe Empfindlichkeit der sp-ICP-MS-Methode erlaubt die Detektion im unteren pg/l -Bereich.

3.2 Nanopartikel in Fließgewässern

Die Proben wurden auf acht Metallnanopartikel untersucht, die für industrielle nanotechnologische Anwendungen von Bedeutung sind. Die Konzentrationen aller Nanopartikel liegen deutlich unter 1 µg/l, die höchsten Werte wurden mit 300 ng/l für Nano-Eisen gemessen (Abb. 7).

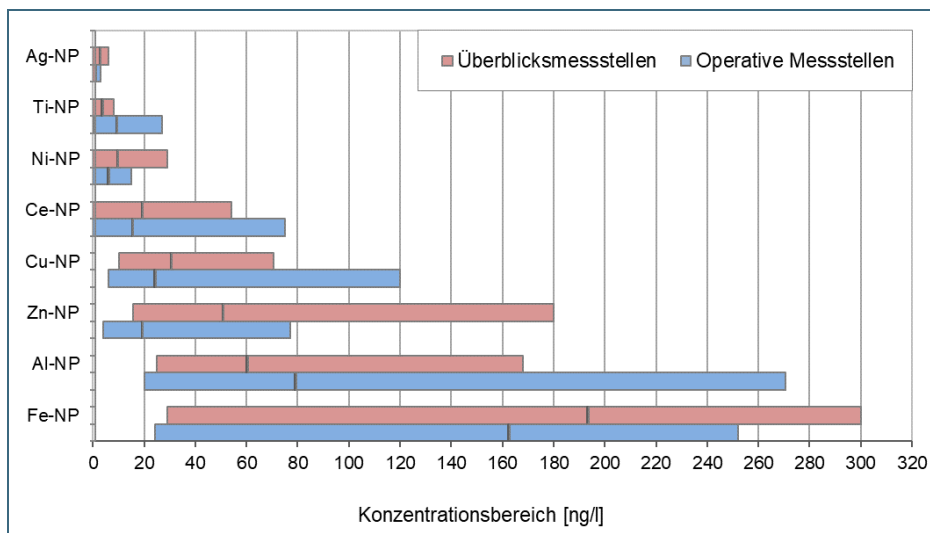


Abb. 7: Konzentrationsbereiche und mittlere Konzentrationen von Nanopartikeln in Fließgewässern

Die Konzentrationen von Aluminium und Eisen schwanken in einem weiten Bereich, was vermutlich auf das geogene Vorkommen dieser Elemente zurückzuführen ist. Die niedrigsten Konzentrationen wurden für Silber, Titan und Nickel gemessen. Da sich mit Ausnahme von Zink die Mittelwerte maximal um den Faktor 1,3 unterscheiden ist fraglich, ob zwischen den Überblicksmessstellen und den operativen Messstellen signifikante Unterschiede bestehen.

Im Donauabschnitt zwischen Neu-Ulm und Passau befinden sich fünf Überblicksmessstellen. Damit war es möglich, die Nanopartikelgehalte über diesen Flussabschnitt zu verfolgen (Abb. 8).

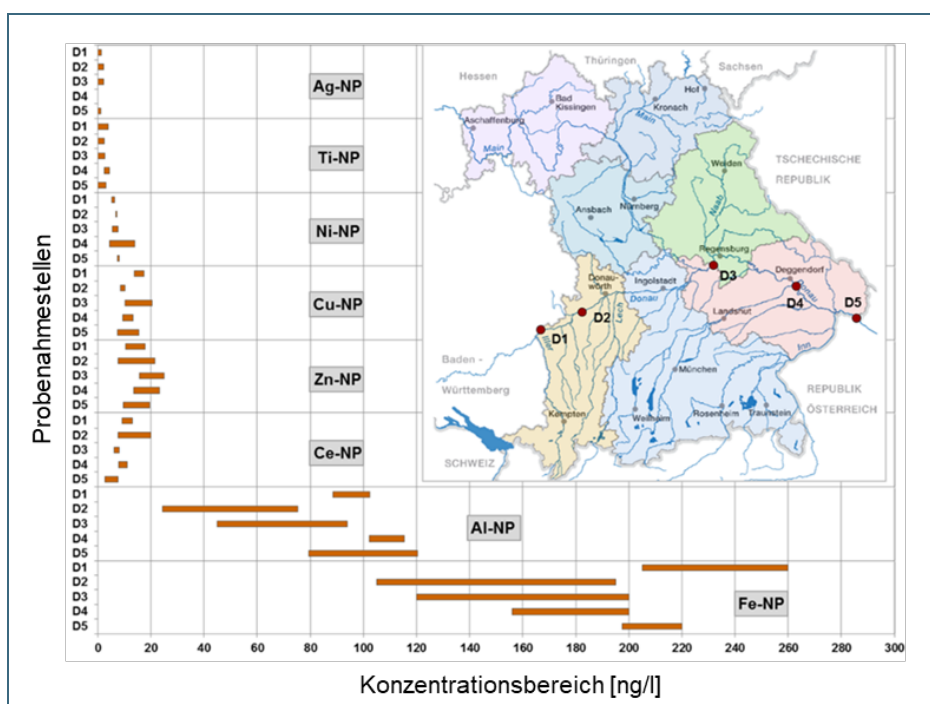


Abb. 8: Nanopartikel-Konzentrationen an den Überblicksmessstellen der Donau

Bei Nickel, Kupfer und Cer fällt auf, dass die Konzentrationen an einzelnen Messstellen stärker schwanken als an anderen Stellen. Diese Unterschiede sind besonders ausgeprägt bei Nickel (D4) und Cer (D2). Für Eisen wurden an D1 höhere Konzentrationen gemessen als an den anderen Messpunkten. Ob diese Differenzen auf anthropogen oder natürlicherweise erhöhten Einträgen von Nanopartikeln beruhen, kann nicht beurteilt werden.

Bewertung der Nanopartikelgehalte in Fließgewässern

Um abzuschätzen, ob die in bayerischen Fließgewässern vorkommenden NP-Konzentrationen ein Risiko für die Umwelt darstellen, wurden die maximal gemessenen Werte an den Überblicksmessstellen bzw. an den operativen Messstellen mit aquatischen PNEC-Werten für Nanopartikel verglichen (Tab. 2).

Die PNEC (*Predicted No Effect Concentration*) ist die geschätzte Konzentration einer Chemikalie in einem Umweltmedium, die keine toxischen Wirkungen hervorruft. Entsprechende Werte liegen bislang nur für wenige Nanopartikel vor. Für die PNEC-Werte wurde eine Veröffentlichung der dänischen Umweltschutzbehörde (Danish EPA, DEPA) herangezogen, in der die in der Literatur verfügbaren PNEC-Werte für Nanomaterialien gesichtet wurden [32]. Die DEPA hat zudem auf der Basis neuerer Erkenntnisse eigene PNEC-Werte abgeleitet. Für Eisen, Aluminium und Nickel liegen keine PNEC-Werte vor. Die Konzentrationen der anderen in bayerischen Fließgewässern gemessenen Nanopartikel liegen unter den PNEC-Werten der DEPA.

NP	Maximale Konzentration [$\mu\text{g/l}$]		PNEC* [$\mu\text{g/l}$]
	Überblicksmessstellen	Operative Messstellen	
Nano-Ag	0,006	0,003	0,012
Nano-TiO ₂	0,008	0,027	18
Nano-CeO ₂	0,018	0,075	5,2
Nano-CuO	0,020	0,120	0,34
Nano-ZnO	0,161	0,076	2,5

Tab. 2: PNEC-Werte von Nanopartikeln und maximale Konzentrationen in Fließgewässern

* von der dänischen EPA vorgeschlagene Werte

Ein Risiko durch die in Fließgewässern vorkommenden Nanopartikeln ist beim gegenwärtigen Kenntnisstand nicht zu erkennen.

Es muss betont werden, dass es sich hierbei um eine vorläufige Risikoabschätzung handelt, da die Abschätzung von PNEC-Werten für Nanomaterialien noch mit erheblichen Unsicherheiten behaftet ist.

3.3 Nanopartikel in Abwässern

Industrieabwässer

Nanoskalige Metallpartikel konnten in allen Industrieabwässern nachgewiesen werden. Weit verbreitet sind Nanopartikel von Silber, Zink, Kupfer, Aluminium und Eisen. Nano-Titan, Nano-Cer und Nano-Nickel waren dagegen nur in wenigen Abwässern zu finden (Abb. 9, Abb. 10).

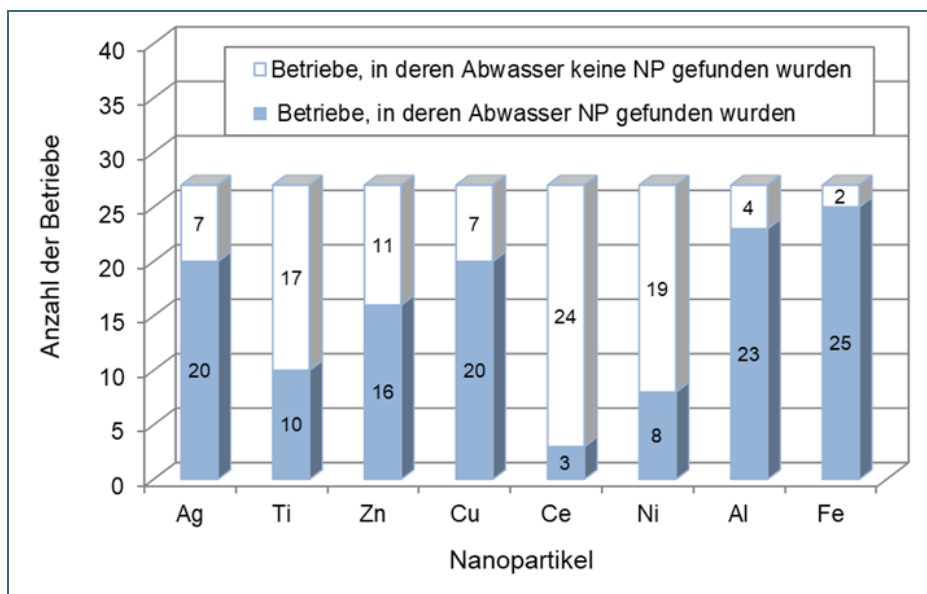


Abb. 9: Vorkommen von Nanopartikeln in Industrieabwässern

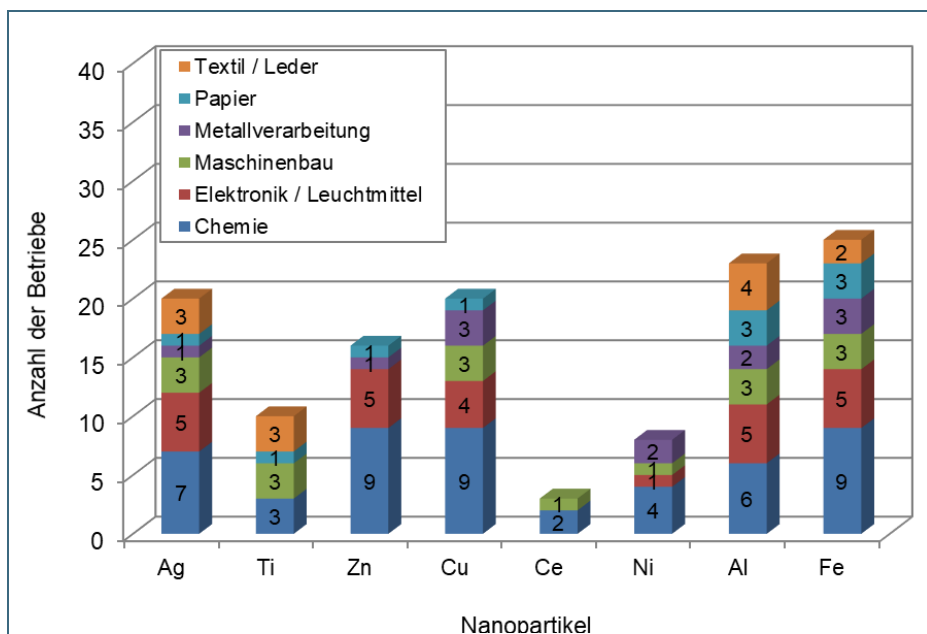


Abb. 10: Nanopartikel in Industrieabwässern

Vergleicht man das Vorkommen der Nanopartikel in den verschiedenen Abwässern, ergeben sich charakteristische Unterschiede, ähnlich einem „Fingerprint“. Da die Abwassermengen der Betriebe stark variieren, sind Angaben über NP-Konzentrationen wenig aussagekräftig. Um die Freisetzung von NP aus verschiedenen Betrieben zu vergleichen, wurden daher die jeweiligen Frachten zugrundegelegt. Als bedeutsam erwiesen sich vor allem chemische Betriebe sowie Maschinenbau- und Metallverarbeitung (Tab. 3). Die höchsten Frachten von nanoskaligem Silber, Titan, Nickel, Kupfer, Zink und Eisen fanden sich in Abwässern von Chemieunternehmen. Hohe Frachten an Nano-Cer sind charakteristisch für Abwässer von Maschinenbauunternehmen, für Nano-Aluminium ist die Papierindustrie eine relevante Quelle (Tab. 3).

NP	Relevante Quellen	Fracht Mittelwert Max. Fracht [g/d]
Nano-Ag	Chemie Textil/Leder	3,7 (8,3) 4,2 (7,1)
Nano-Ti	Chemie Papier Maschinenbau	2,6 (4,4) 0,04 (1,1) 0,07 (0,9)
Nano-Ni	Chemie Metallverarbeitung Maschinenbau	3,9 (5,9) 1,3 (3,4) 0,6 (0,9)
Nano-Ce	Maschinenbau Chemie	1,6 (2,9) 0,08 (0,3)
Nano Cu	Chemie Papier Elektronik/Leuchtmittel	48,7 (73,1) 8,5 (12,8) 5,5 (8,7)
Nano-Zn	Chemie Papier Elektronik/Leuchtmittel	9,3 (14,2) 5,3 (7,9) 1,9 (4,6)
Nano-Al	Papier Chemie Metallverarbeitung	85,3 (127,8) 24,9 (44,5) 13,27 (19,9)
Nano-Fe	Chemie Papier	69,3 (103,5) 23,4 (35,2)

Tab. 3:
Industrielle Quellen für Nanopartikel
(eigene Messungen)

In zwei Abwässern aus der chemischen Industrie wurden auffällig hohe Konzentrationen an Nano-Silber (bis 5 µg/l) und Nano-Kupfer (bis 73 µg/l) gemessen, die mit bestimmten nanotechnologischen Verfahren in Zusammenhang gebracht werden konnten: Im Fall von Nano-Silber war es die Herstellung von nanopartikulären Silbertinten. Nano-Kupfer stammte aus einem Betrieb, der ultrafeine metallische Pulver für die Elektronikindustrie herstellt. Nachfolgende Untersuchungen ergaben allerdings deutlich niedrigere Konzentrationen.

Kommunale Kläranlagen

In allen Abläufen von kommunalen Kläranlagen wurden Nanopartikel nachgewiesen. Die höchsten Partikelgehalte wurden für Eisen gemessen, gefolgt von Aluminium, Kupfer, Zink, Nickel und Titan (Abb. 11). Die aus kommunalen Kläranlagen emittierten Mengen an Metallnanopartikeln sind erwartungsgemäß erheblich niedriger als die Emissionen aus industriellen Direktleitungen. Auffällig sind insbesondere die hohen Frachtunterschiede von Nano-Ce (Faktor 180) und Nano-Ag (Faktor 170).

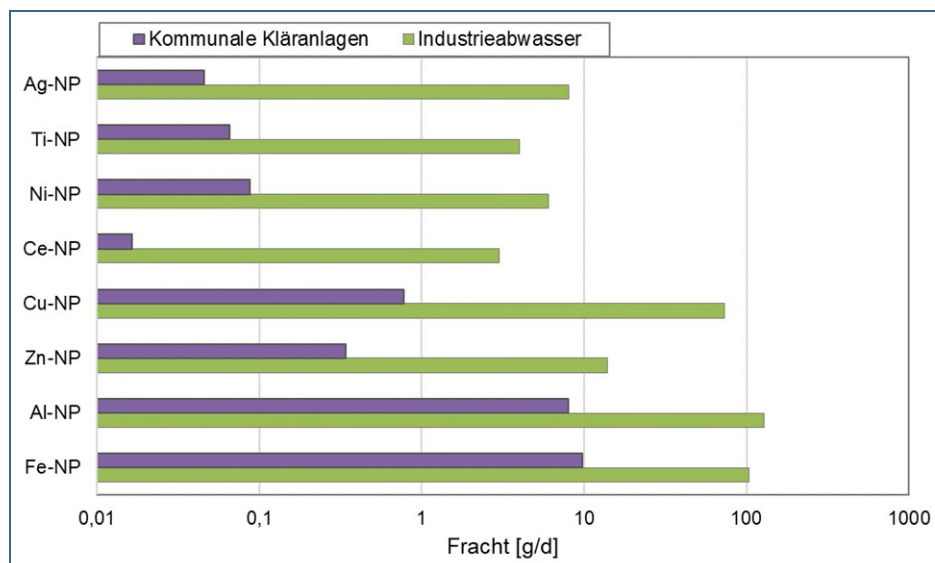


Abb. 11: Emissionen von Nanopartikeln (mittlere Frachten) aus kommunalen Kläranlagen und Industriebetrieben

3.4 Nanopartikel in Luft

An allen Messstationen wurden metallische NP nachgewiesen. Die Konzentrationen stiegen von der Hintergrundmessstelle (Andechs/Rothenfeld) zu der verkehrsbelasteten Messstelle in München deutlich an (Abb. 12). Dieser Anstieg war insbesondere bei Kupfer, Molybdän, Zinn und Eisen stark ausgeprägt.

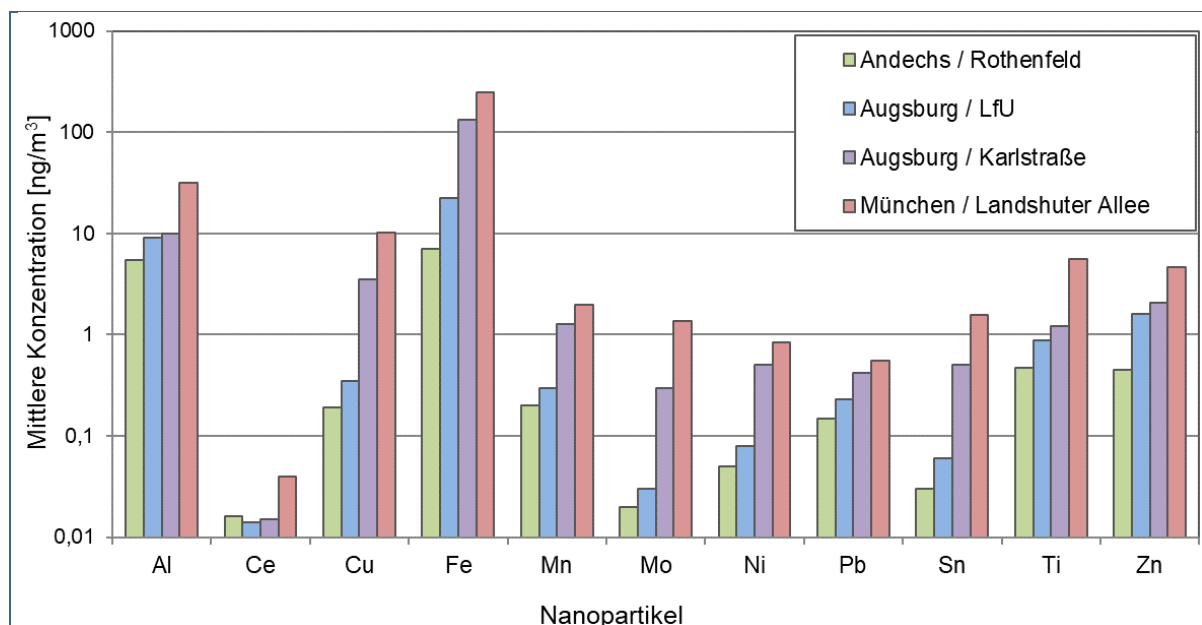


Abb. 12: Mittlere Konzentrationen (n=3) von metallischen Nanopartikeln an Luftmessstationen

So lagen die mittleren Konzentrationen von Nano-Kupfer an der Landshuter Allee 53fach höher als am Standort Andechs/Rothenfeld. Für Molybdän, Zinn und Eisen wurden ähnlich hohe Unterschiede gemessen (Faktor 50 bzw. 40 bzw. 35). Vergleicht man die Konzentrationsbereiche, in denen die Nanopartikel an diesen beiden Standorten vorkommen, wird der Einfluss des Straßenverkehrs an der Landshuter Allee noch deutlicher (Abb. 13). Die höchsten Konzentrationen an allen Messorten weist Eisen auf, gefolgt von Aluminium, Zink und Titan.

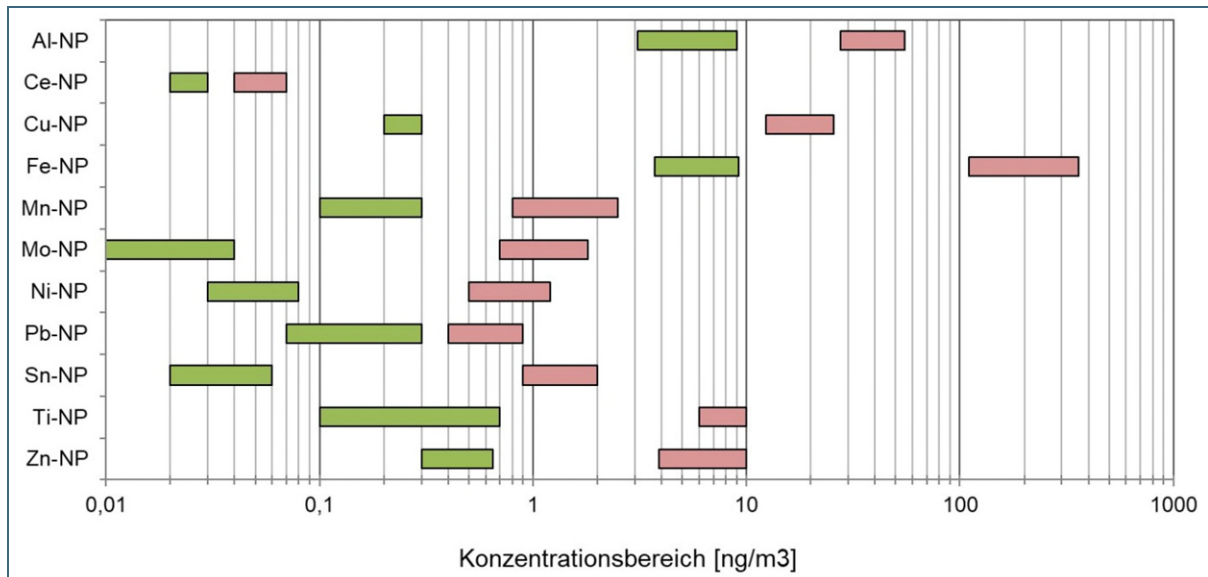


Abb. 13: Konzentrationsbereiche von Nanopartikeln an den Standorten Andechs/Rothenfeld (ländlicher Hintergrund) und München/Landshuter Allee (hohe Verkehrsbelastung)

Partikel, die aus dem Straßenverkehr emittiert werden, stammen vermutlich aus unvollständiger Kraftstoffverbrennung und Schmiermittelverdampfung während des Verbrennungsvorgangs [33, 34]. Sie können auch durch den Abrieb von Reifen, Bremsbelägen, Straßenasphalt [17, 18] entstehen oder vom Straßenrandstaub in die Luft gelangen [35, 36].

In Andechs (ländlicher Hintergrund) beträgt der Anteil der Nanopartikel (PM_{0,1}) an PM₁₀ (< 10 µm) meist weniger als 5% (Tab. 4). Er steigt an den Messstellen mit Verkehrsbelastung auf bis zu 32% an. Dieser Unterschied zwischen ländlichen und verkehrsbelasteten Standorten ist besonders ausgeprägt bei Aluminium, Molybdän, Nickel und Blei.

Tab. 4: Nanopartikel-Anteil an der PM10-Feinstaubfraktion

NP	Andechs / Rothenfeld [%]	Augsburg / LfU [%]	Augsburg / Karlstraße [%]	München / Landshuter Allee [%]
Nano-Al	1 - 5	3 - 12	7 - 15	13 - 32
Nano-Cu	3 - 11	5 - 13	6 - 9	18 - 26
Nano-Ce	0-1	0-3	1-3	2-7
Nano-Fe	1 - 5	3 - 10	9 - 13	14 - 19
Nano-Mn	1 - 4	2 - 5	6 - 11	15 - 21
Nano-Mo	0-1	0-1	5- 11	19 - 20
Nano-Ni	0-2	0-3	12 - 17	15 - 29
Nano-Pb	0-1	0-2	6 - 10	11 - 23
Nano-Sn	0-2	5 - 9	4 - 8	7 - 10
Nano-Ti	0,4 - 3	2 - 8	5 - 18	18 - 22
Nano-Zn	2 - 6	3 - 10	7- 10	18 - 28

Bei der Größenverteilung der Partikel werden verschiedene Modi unterschieden: Nukleationsmodus und Aitkenmodus bezeichnen die kleinsten Teilchen. Durch Kondensation wachsen Partikel des Nukleationsmodus rasch und werden dadurch Teil des Aitkenmodus, in dem sie jedoch nur eine kurze Lebensdauer aufweisen. Der Akkumulationsmodus bezeichnet Teilchen zwischen 0,1 µm und 1 µm sowie größere Partikel über 1 µm Durchmesser (Abb. 14).

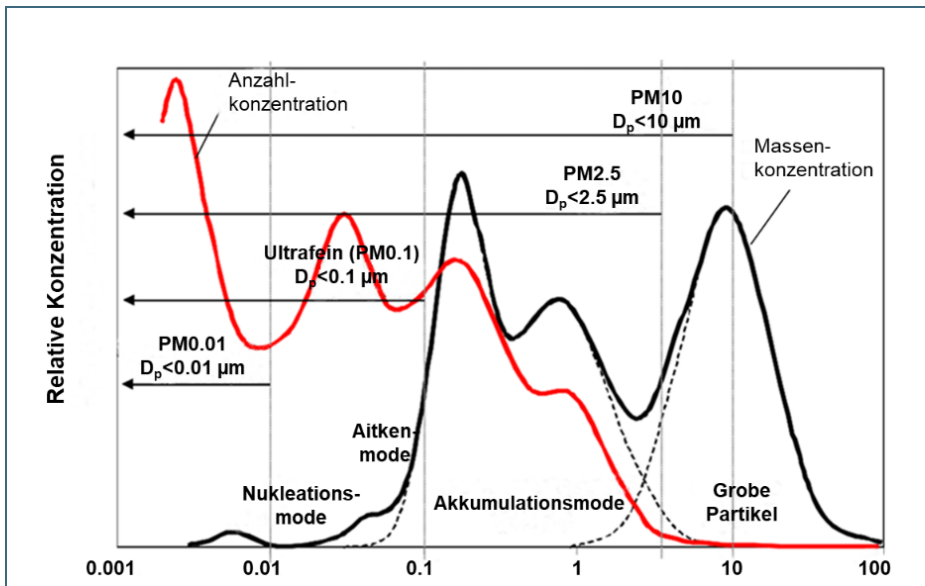


Abb. 14: Entstehung von Feinstaub in der Atmosphäre [37]

Die groben Partikel tragen zwar viel zur Masse, jedoch fast nichts zur Partikelanzahl bei. Dagegen weisen frisch erzeugte primäre Luftpartikel (Nukleationsmode (10-30 nm) bzw. gealterte Nukleationsmode-Nanopartikel (Aitkenmode 30-100 nm) hohe Anzahlkonzentrationen bei geringer Masse auf.

Die an den verschiedenen Messstellen genommenen Luftproben weisen unterschiedliche Verteilungen der Partikelgrößen auf (Abb. 15)

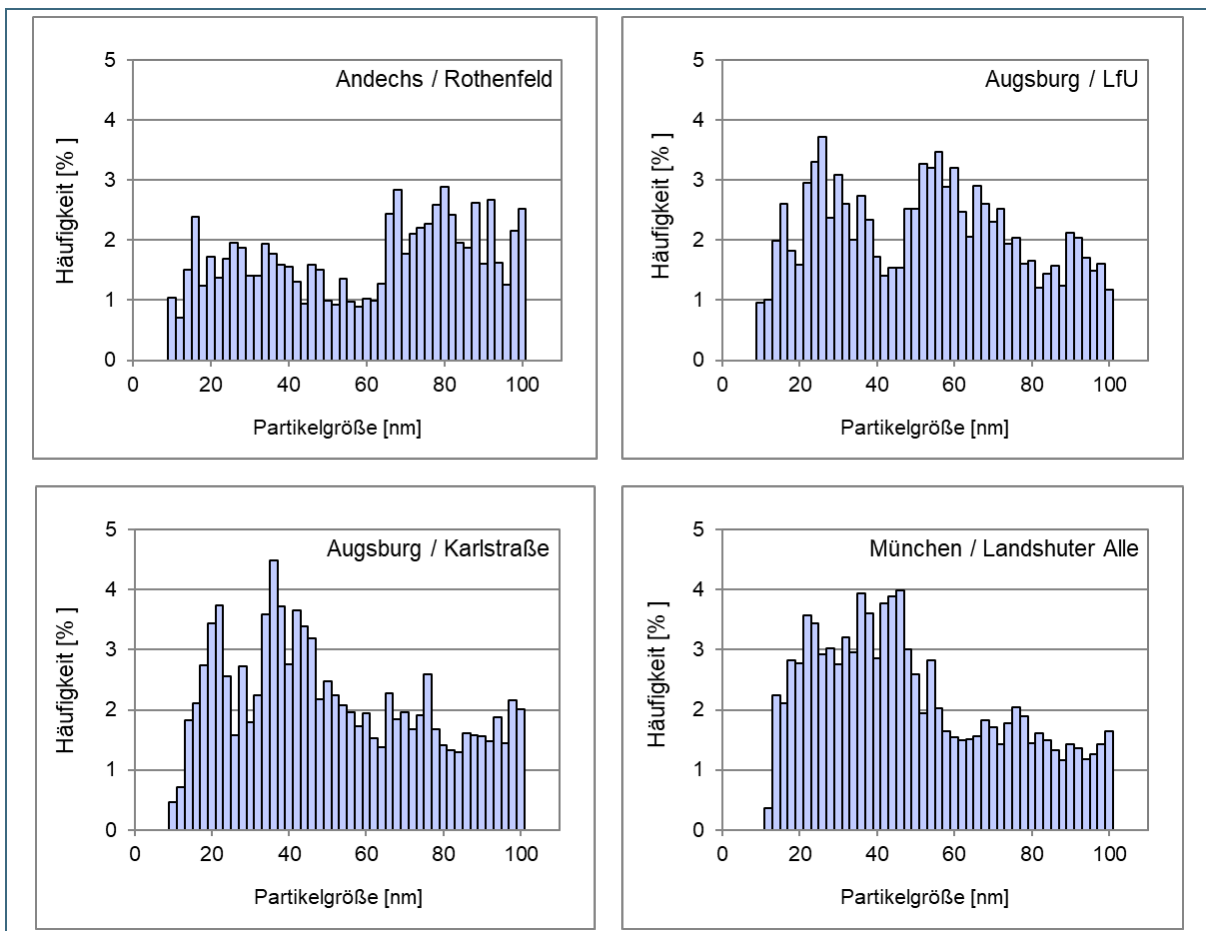


Abb. 15: Häufigkeitsverteilung der Partikelgrößen in Luftproben (n=3)

Die Häufigkeitsverteilungen an den Standorten weisen charakteristische Unterschiede auf (Abb. 15). An den verkehrsbelasteten Standorten (München, Augsburg) liegen die meisten Nanopartikel im Größenbereich < 60 nm, wohingegen am ländlichen Standort (Andechs) die meisten Nanopartikel größer als 60 nm sind. Es ist zu vermuten, dass an den verkehrsnahen Standorten überwiegend primäre, d. h. kleinere Nanopartikel vorkommen, da die Belastung durch lokale Emissionen verursacht ist. An Hintergrundstandorten überwiegen größere Nanopartikel natürlichen Ursprungs, für die überwiegend Nukleationsprozesse, mechanische Vorgänge wie Bodenerosion sowie anthropogen bedingter Staub verantwortlich sind.

Messungen in der Umgebungsluft einer Metallverarbeitungsanlage (Abb. 16) ergaben erwartungsgemäß höhere Konzentrationen an Metallnanopartikeln im Vergleich zum ländlichem Hintergrund (Andechs). Eisen wies die höchsten Werte auf, gefolgt von Aluminium, Mangan, Zink und Titan. Die Größenverteilung der Nanopartikel zeigt Maxima bei 17 nm, 35 nm, 48 nm und 64 nm und unterscheidet sich damit deutlich von den Standorten in Andechs, München und Augsburg. Inwieweit diese Unterschiede auf Emissionen aus der Anlage zurückzuführen sind, ist unklar.

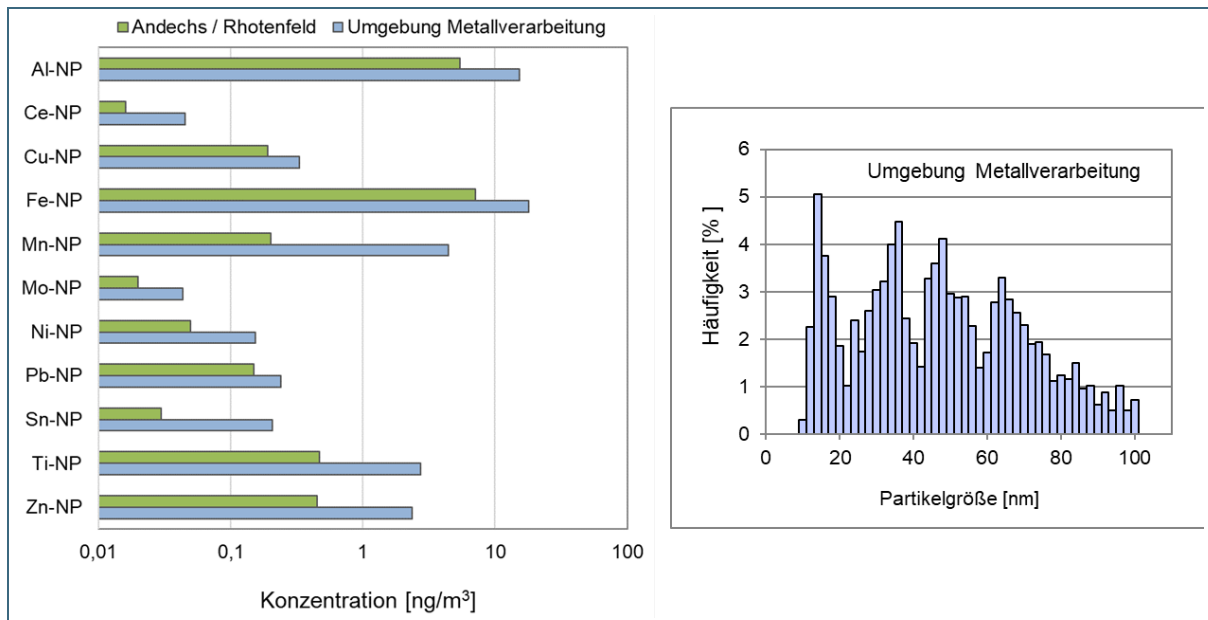


Abb. 16: Nanopartikel in der Umgebungsluft einer Metallverarbeitungsanlage (n=2)

Bewertung der Messergebnisse

Die Konzentrationen luftgetragener Metallnanopartikel können gegenwärtig nicht bewertet werden, da es für atmosphärische Nanopartikel weder Richt- noch Grenzwerte gibt [38]. Anders als im Fall von PM₁₀ und PM_{2,5} sind für Ultrafeinstäube sowohl Daten zu Immissionen als auch zur Exposition der Bevölkerung nicht in ausreichender Menge und standardisierter Qualität vorhanden. Die für umweltepidemiologische Studien notwendigen Informationen liegen daher nur begrenzt vor, was die Ableitung von Grenzwerten erschwert.

4 Controlling

4.1 Beurteilung der Ergebnisse in Relation zu den Projektzielen

Ein Ziel des Projektes war es, Aufschluss über die allgemeine Belastung von Wasser und Luft durch NP zu erhalten. Hierzu wurden an 25 Überblicksmessstellen und 49 operativen Messstellen Daten für acht metallische NP erhoben. Für diese sNP liegt damit erstmals ein repräsentativer Überblick über die Gehalte in bayerischen Fließgewässern vor.

Ein wesentliches Projektziel im Bereich luftgetragener NP war die Entwicklung eines Analyseverfahrens zum Nachweis von NP in der Atmosphäre. Die entsprechende Methodik wurde entwickelt und validiert. Sie wurde an unterschiedlichen Standorten mit Erfolg erprobt.

Insgesamt ist festzustellen, dass die Ziele des Projektes in den Bereichen „Analytikentwicklung“ und „Vorkommen von NP in der Umwelt“ in vollem Umfang erreicht wurden.

Die Untersuchungen von Industrieabwässern aus sechs verschiedenen Industriezweigen ergaben deutliche Unterschiede in den Gehalten an NP. Ob es emittententypische NP-Spektren gibt und welche Zusammenhänge zwischen bestimmten industriellen Prozessen und den dabei entstehenden sNP bestehen, wäre durch weitere Untersuchungen zu klären.

Das Ziel der Identifizierung von sNP-Quellen konnte im Fall des Eintrags in Gewässer soweit erreicht werden, dass qualitative Aussagen über die Bedeutung bestimmter Industriezweige als sNP-Emitter möglich sind. Entsprechende Aussagen sind im Fall des Eintrags in die Atmosphäre ungleich schwieriger. Deutliche Hinweise auf eine Quelle wurden bei Untersuchungen an verkehrsbelasteten Standorten gefunden. Es ergaben sich klare Zusammenhänge zwischen dem Straßenverkehr und der NP-Belastung der Luft. Dagegen zeigte eine Luftuntersuchung im Umfeld eines metallverarbeitenden Unternehmens zwar Auffälligkeiten in der Partikelgrößenverteilung, doch konnte nicht geklärt werden, ob und in welchem Ausmaß Emissionen aus dem Betrieb eine Rolle spielen.

5 Konsequenzen aus den Ergebnissen – weiterer Handlungsbedarf

Die Untersuchungen haben repräsentative Daten zum Vorkommen von acht NP in bayerischen Fließgewässern ergeben. Mit der Quantifizierung der NP wurden die Grundlagen für eine fundierte Risikoabschätzung deutlich verbessert, da reale Daten verwendet werden können. Für Aussagen zum Umweltrisiko sind weitere Daten erforderlich. Dazu gehört die weitere Charakterisierung der sNP hinsichtlich der risikorelevanten Parameter. So ist bislang offen, welche Eigenschaften von sNP für das Umweltrisiko entscheidend sind (Stoffart, Partikelgröße, Form, Oberflächenbeschaffenheit etc.).

Aus den Untersuchungen der Industrieabwässer lassen sich Rückschlüsse auf die Umwelteinträge von sNP aus verschiedenen Emittenten ziehen. Hinweise auf Umweltrisiken ergaben sich dabei bislang nicht. Diese Abschätzung sollte jedoch überprüft werden, sobald die Analytik weiter fortgeschritten ist und sich die Datenlage im Bereich (Öko-)Toxikologie verbessert hat. (s. u.).

So müssen Verfahren gefunden werden, synthetische NP gezielt in der Umwelt nachzuweisen. Der in diesem Projekt verfolgte Ansatz, den Eintrag dieser Partikel auf indirektem Weg zu erfassen (Vergleich von NP im Umfeld von Emittenten mit Hintergrundbelastung), liefert lediglich qualitative Hinweise. Für eine verlässliche Risikoabschätzung ist die Quantifizierung der synthetischen NP in der Umwelt aber unabdingbar.

Um den Eintrag von NP in die Luft zu erfassen, sind weitere Untersuchungen erforderlich. Repräsentative Daten können allerdings nur mit erheblichem Aufwand erhoben werden,.

Bei der Beurteilung der Umweltrisiken durch NP bestehen noch große Unsicherheiten, da Beurteilungswerte für synthetische NP erst ansatzweise vorliegen.

6 Abkürzungen

AF4	Asymmetrische Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung
Al	Aluminium
Ag	Silber
Ce	Cer
CNT	Carbon Nanotubes
Cu	Kupfer
CPE	<i>Cloud-Point-Extraction</i>
DEPA	<i>Danish Environmental Protection Agency</i>
DIN	Deutsches Institut für Normung
EN	Europäische Normen
EW	Einwohnerwert: Anzahl der Einwohner, die im Einzugsgebiet einer Kläranlage leben
Fe	Eisen
g/d	Gramm pro Tag
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
KA	Kläranlage
Kfz	Kraftfahrzeug
KMU	Kleine und Mittlere Unternehmen
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
LED	Licht emittierende Diode
LÜB	Lufthygienisches Landesüberwachungssystem Bayern
MALS	<i>Multi Angle Static Light Scattering</i>
Mn	Mangan
Mo	Molybdän
ng	Nanogramm
Ni	Nickel
NP	Nanopartikel
Pb	Blei
PM _{0,1}	Partikel (<i>Particulate Matter</i> , PM) mit einem Durchmesser $\leq 0,1\mu\text{m}$
PM ₁	Partikel mit einem Durchmesser $\leq 1\mu\text{m}$
PM _{2,5}	Partikel mit einem Durchmesser $\leq 2,5\mu\text{m}$
PM ₁₀	Partikel mit einem Durchmesser $\leq 10\mu\text{m}$
PNEC	Predicted No Effect Concentration
RM	Referenzmaterial
Sn	Zinn
sNM / sNP	Synthetische Nanomaterialien /Synthetische Nanopartikel
spICP-MS	<i>Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
Ti	Titan
UFP	Ultrafeinpartikel
Zn	Zink

7 Literatur und Quellen

- [1] <http://www.bayern-international.de/firmendatenbank/>, *Key Technologies in Bavaria-the companies database*.
- [2] Gottschalk, F., Nowack, B.: *Environmental concentrations of engineered nanomaterials: review of modeling and analytical studies*. Environ. Pollut., 181 (2013)181, 287.
- [3] Von der Kammer, F, Ferguson, P.L, Holden, P.A., Masion, A.: *Analysis of engineered nanomaterials in complex matrices (environment and biota): general considerations and conceptual case studies*. Environ. Toxicol. Chem., 31 (1) (2012) 31, 32.
- [4] Department for Environment, Food and Rural Affairs; Scottish Government; Welsh Government; and Department of the Environment in Northern Ireland, Studie „*Ultrafine Particles (UFP) in the UK*“, 2018.
- [5] Kumar, P., Morawska, L., Martani, C., Biskos, G., Neophytou, M., Di Sabatino, S., Bell, M., Norford, L., Britter, R.: *The rise of low-cost sensing for managing air pollution in cities*. Environ Int., 75 (2015)199.
- [6] Schröder, W., Nickel, S., Schlutow, A.: *Auswirkung der Schwermetall-Emissionen auf Luftqualität und Ökosysteme in Deutschland-Quelle, Transport, Eintrag, Gefährdungspotenzial*. Umweltbundesamt, 107/2018.
- [7] Wagner, S., Gondikas, A., Neubauer, E., Hoffman, T., Von der Kammer, F.: *Finde den Unterschied: synthetische und natürliche Nanopartikel in der Umwelt-Freisetzung, Verhalten und Verbleib*. Angew. Chem., 126 (2014) 12604.
- [8] Delay, M., *Nanopartikel in aquatischen Systemen: Eine kurze Einführung*, Springer Verlag, 2015.
- [9] Möller, M., Hermann, A., Groß, R., Diesner, M.O.: *Nanomaterialien: Auswirkung auf Umwelt und Gesundheit*. Zentrum für Technologiefolgen-Abschätzung, 2013.
- [10] Nanowerk, Nano Databases, <https://www.nanowerk.com/>, BMBF, 2009.
- [11] Schmittl-Landsiedel, D., Friedrich, C.: „*Von der Mikroelektronik zur Nanoelektronik*“. In: Kehrt et al.: *Neue Technologien in der Gesellschaft*, (2011) 303.
- [12] Werner, M., Kohly, W., Simil, M., Forcher, C.E., Rumsch, C, Klimpel, V.: *Nanotechnologien im Automobil – Innovationspotenziale in Hessen für die Automobil- und Zuliefer-Industrie*. Hessische Ministerium für Wirtschaft, 2006.
- [13] Geerk-Hedderich, R., *Maschinenbau und moderne Anwendungen aus der Nanotechnologie*. Institut für Nanotechnologie, 2008.
- [14] Ferse, D., Schönfeld, C.: *Möglichkeiten der funktionellen Ausstattung von Papieroberflächen mittels nanotechnologischer Materialien*, Fachseminar „Nanotechnologie bei der Papierherstellung, 2010, Vortrag.
- [15] Schalkhammer, T., *Smarte und intelligente Farben*, Fachseminar „Nanotechnologie bei der Papierherstellung, 2010, Vortrag.
- [16] Umweltbundesamt: *Datenblatt Nanoprodukte-Einsatz von Nanomaterialien in Textilien*, (2013):
- [17] Boulter, P.G., *A review of emissionfactors and models for road vehicle non-exhaus particulate matter*. TRL, report PPR065. TRL Limited, Wokingham, 2006
- [18] Grigoratos, T., Martini, G., *Brake wear particle emissions: a review*. Environ Sci Pollut Res., 22 (2015) 249.
- [19] Lahl, U., Steven, W., *Reduzierung von Partikelimmissionen - eine gesundheitspolitische Schwerpunktaufgabe*. Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft, 64(7/8), 2004.

- [20] Giddings, J.C., Yang, F.J., Myers, M.N.: *Theoretical and experimental characterization of flow field-flow fractionation*. Analytical Chemistry, 48 (1976) 1126.
- [21] Schimpf, M.E.; Caldwell, K.; Giddings, J.C.: *Field-flow fractionation handbook*. John Wiley & Sons: 2000.
- [22] Laborda, F., Bolea, E., Jimenez-Lamana, J.: *Single particle inductively coupled plasma mass spectrometry for the analysis of inorganic engineered nanoparticles in environmental*. Trends in Environm. Analyt. Chem., 9 (2016) 15.
- [23] Majedi, S.M., Lee, H.K.: *Recent advances in the separation and quantification of metallic nanoparticles and ions in the environment*, TrAC Trends in Analyt. Chem., 75 (2016) 183.
- [24] Hagarova, I.: *Separation and quantification of metallic nanoparticles using cloud point extraction and spectrometric methods: a brief review of latest application*. Anal. Method., 9(2017)3594.
- [25] https://www.lfu.bayern.de/wasser/gewaesserqualitaet_fluesse/messnetze/index.htm
- [26] Forschung und Innovation (nano-map)- <https://www.werkstofftechnologien.de>
- [27] Kuhlbusch, T., Nickel, C.: *Emissionen von Nanopartikeln aus ausgewählten Produkten in ihrem Lebenszyklus*, Bericht, 2010 in <http://www.uba.de/uba-info-medien/4028.html>.
- [28] Benn, T. M., Westerhoff, P.: *Nanoparticles Silver Released into Water from Commercially Available Sock Fabrics*, Environ. Sci. Technol., 42 (11) (2008) 4133.
- [29] Burkhard, M., Zuleeg, S., Etter, B., Marti, T., Landert, J., Eugster, J., Boller, M., Kägi, R., Sinnet, B., Siegrist, H., *Nanosilber in Fassadenbeschichtungen. Auswaschung im Vergleich mit Titandioxid und organischen Bioziden*, EMPA-Bericht, 2009.
- [30] Patent DE 102009059276A1. *Formulation with metal nanoparticles*, Patent DE 102009059276A1, 2015.
- [31] Lietzow, R., *Herstellung von Nanosuspensionen mittels Entspannung überkritischer Fluide*, 2006.
- [32] Danish Environmental Protection Agency: *Environmental effects of engineered nanomaterials. Estimation of Predicted No-Effect Concentrations (PNECs)*. Environmental Project No. 1787 (2015) <http://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2015/09/978-87-93352-70-4.pdf>
- [33] Amto, F., Casee, F.R., Denier Van der Gon, H., Gehrig, R., Gustafson, M., Hafner, W., Harrison R., Jozwicka, M., Kelly, F., Moreno, t., Prevot, A.S.H., Schaap, M., Sunyer, J., Querol, X.. *Urban air quality: the challenge of traffic non-exhaust emissions*. J.Hazard Mater, 275 (2014) 31.
- [34] Pant, P., Harrison, R.M.: *Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: a review*. Atmos Environ, 77(2013)78.
- [35] Sanderson, P., *A review of chemical and physical characterisation of atmospheric metallic nanoparticles*, Atmospheric Environment, 94 (2014) 353.
- [36] Nelson, J., Yamanaka, M., *Single Nanoparticle Analysis of Asphaltene Solution using ICP-QQQ*, Agilent Technologie, USA, 2018
- [37] D'Anna, B., *European Aerosol Conference, 2008 HELEXPO*
- [38] Birmili, W., Süring, K., Becker, K., Gerwig, H., Schwirn, K., Löschau, G., Plaß, D., Tobollik, M.: *Ultrafeine Partikel in der Umgebungsluft – Aktueller Wissensstand*. UMID Nr. 2 (2018) 57.