

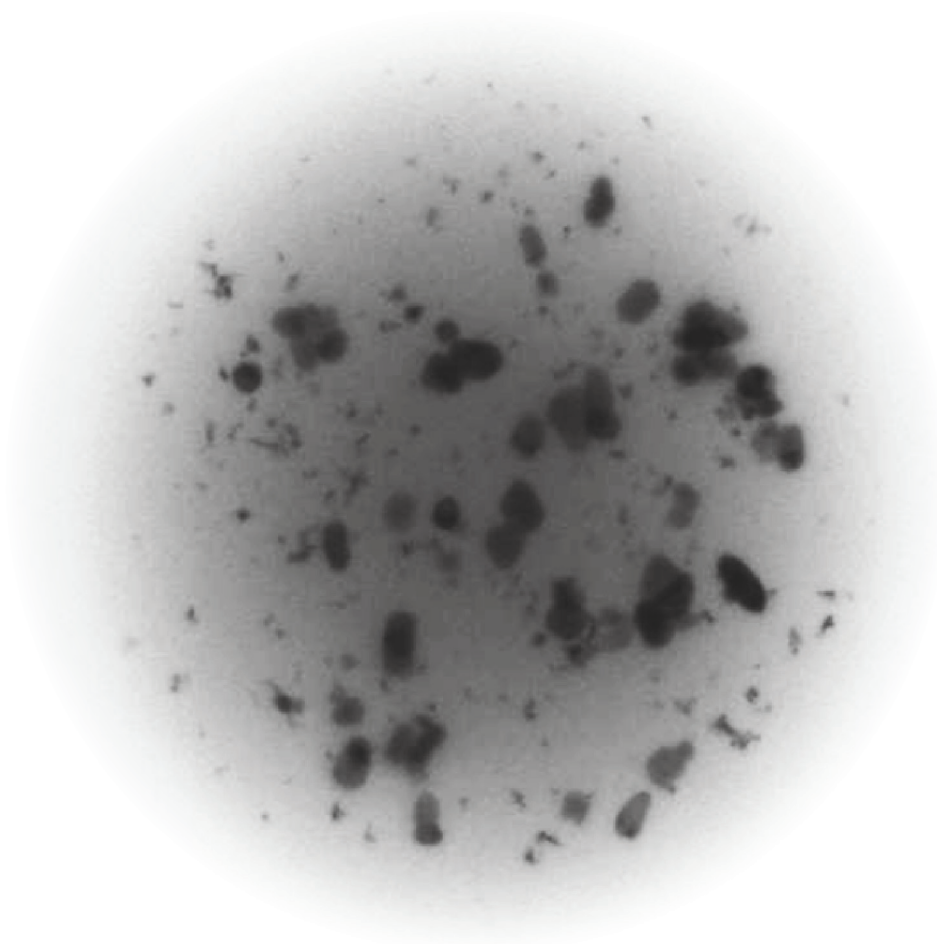


Verband der deutschen Lack-
und Druckfarbenindustrie e.V.



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DRESDEN

Untersuchungen zur Freisetzung und Exposition aus nanostrukturierten Farben und Lacken



Aline Rommert

Verband der deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie (VdL)

Daniel Göhler, Michael Stintz

Arbeitsgruppe Mechanische Verfahrenstechnik, Institut für
Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Technische Universität Dresden

Matthias Voetz

Bayer Technology Services GmbH

Strategie zur Risikobeurteilung für Umgang mit Nanomaterialien

Zahlreiche disperse Ausgangsmaterialien der Lack- und Druckfarbenindustrie wie Füllstoffe, Funktionsadditive oder Pigmente sind aufgrund ihrer nanopartikulären Strukturierung entsprechend der Definitionsempfehlung der Europäischen Kommission (2011)¹ als Nanomaterialien einzustufen. Da individualisierte Nanopartikel aufgrund ihrer geringen Größe natürliche Schutzbarrieren überwinden und somit in sensible Regionen vordringen können, werden Nanomaterialien mit einem potentiell höheren Risiko für Mensch und Umwelt verbunden als Nicht-Nanomaterialien.

Unter Risiko wird in diesem Zusammenhang die Wahrscheinlichkeit einer negativen Auswirkung auf Mensch und Umwelt verstanden, welches über die Gefährlichkeit einer Substanz (d.h. Toxizität) und über die Exposition gegenüber dieser Substanz (d.h. Dauer, Häufigkeit und Höhe der Konfrontation) definiert ist.

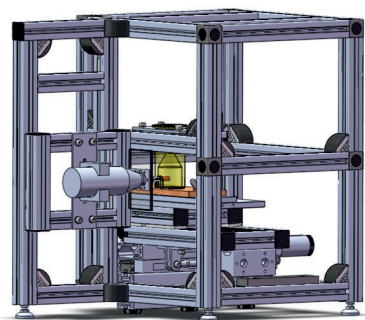
Bei der Risikobeurteilung können dabei Toxizität und Exposition unabhängig voneinander betrachtet und untersucht werden.

Während der Verband der chemischen Industrie e.V. (VCI) sich in diesem Zusammenhang unter anderem mit der direkten Ermittlung der Exposition an Arbeitsplätzen beschäftigt², befasst sich der Verband der deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie (VdL) seit über 10 Jahren vornehmlich mit dem Ausgangspunkt der inhalativen Exposition, d.h. mit der partikulären Freisetzung in die Luft, um das Expositionspotential von nanostrukturierten Farben und Lacken im Sinne von Verbraucher- und Arbeitsschutz zu bewerten.

Abgrenzung zwischen Freisetzung und Exposition

Damit eine partikuläre Exposition durch Nanomaterialien eintreten kann, müssen diese zunächst durch äußere Einwirkungen aus ihrem Materialverbund (z.B. Lack) in partikulärer Form (z.B. nanomaterialhaltige Fragmente) abgetrennt und in die Umgebung überführt werden. Dieser Vorgang wird als Freisetzung bezeichnet. Eine Exposition ergibt sich jedoch erst dann, wenn nach der Freisetzung auch ein Transport des freigesetzten Materials zum Expositionsort (z.B. in den Einatembereich) gegeben ist.

Während sich der Dispersitätszustand (d.h. Partikelgröße, -form und -konzentration) am Expositionsort über ein komplexes Expositionsszenario (vgl. Abb. 8) aus Freisetzung, Transport und Transformation (z.B.: Koagulation) definiert und somit zahlreiche Kontextinformationen erfordert³, hängt der Dispersitätszustand freigesetzter Objekte selbst lediglich vom vorliegendem Freisetzungsprozess und spezifischer Materialeigenschaften ab.



Freisetzung als Maß des Expositionspotentials

Im Gegensatz zur messtechnischen Charakterisierung der Exposition sind für Untersuchungen zur Freisetzung keine Kontextinformationen zur Beschreibung konvektiver Strömungsbedingungen und zum Aufenthaltsort des Verbrauchers/Arbeiters notwendig, so dass der Fokus ausschließlich auf der Partikelquelle selbst liegt. Da Freisetzungsprozesse im Labormaßstab unter optimierten messtechnischen Bedingungen sowohl umgebungsunabhängig als auch mit guter Reproduzierbarkeit nachgestellt werden können (vgl. Abb. 1), sind systematische Analysen bzgl. material- und prozess-spezifischer Einflüsse auf die Freisetzung möglich⁴.

Abb. 1: Eingesetzte Versuchsanordnung mit schrittmotorgetriebenen X-Y-Tisch zur Nachstellung professioneller Schleifprozesse im Labor.

1 Europäische Kommission. Empfehlung der Kommission vom 18 Oktober 2011 zur Definition von Nanomaterialien (2011/696/EU). Amtsblatt der Europäischen Union, 2011, 54 (L275), 38-40.

2 VCI Strategiepapier. Tiered approach to an exposure measurement and assessment of nanoscale aerosols released from engineered nanomaterials in workplace operation, 2011.

3 Clark K, van Tongeren M, Christensen FM, Brouwer D, Nowack B, Gottschalk F, Micheletti C, Schmid K, Gerritsen R, Aitken R, Vaquero C, Gkanis V, Housiadas C, de Ipina JML, Riediker M. Limitations and information needs for engineered nanomaterial-specific exposure estimation and scenarios: recommendations for improved reporting practices. J. Nanopart. Res., 2012, 14, 970

4 Kuhlbusch TAJ, Asbach C, Fissan H, Göhler D, Stintz M. Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: A review. Part. Fibre Toxicol., 2011, 8, 22.

In enger Zusammenarbeit mit dem VdL wurden dementsprechend zahlreiche Experimentalstudien für verschiedene Freisetzungsszenarien im Produktlebenszyklus nanostrukturierter Farben und Lacke durchgeführt (siehe Tab. 1), genaugenommen für den Umgang mit Pigmentpulvern⁵ bei der Farb- und Lackherstellung, während der Sprühdosen- und Spritzpistolenapplikation von Flüssiglacken⁶, als auch während des Alltagsgebrauchs⁷ und der mechanischen Bearbeitung (d.h. Schleifbeanspruchung)⁸ von Beschichtungen bzw. künstlich gealterter Beschichtungen⁹.

Tab. 1: **Überblick** zu den Studien des VdL zur Freisetzung und Exposition aus nanostrukturierten Farben und Lacken.

<i>Zeitraum</i>	<i>Akronym</i>	<i>Thema</i>	<i>Quelle</i>
2007	TUD-AP1	Freisetzung durch Lackabrieb bei Alltagsbeanspruchung 1	[7]
2008	TUD-AP2	Freisetzung durch Lackabrieb bei Alltagsbeanspruchung 2	[7]
2008-2009	TUD-AP3	Freisetzung durch Schleifbeanspruchung ausgehärteter Lacke	[8]
2009-2010	TUD-AP4	Freisetzung durch Schleifbeanspruchung gealterter Lacke 1	[9]
2010-2011	TUD-AP5	Freisetzung durch Schleifbeanspruchung gealterter Lacke 2	[9]
2012-2013	TUD-AP6	Freisetzung durch Sprüh-/Spritzapplikation von Flüssiglacken	[6]
2013-2015	AIF/NPR	Freisetzung beim Umgang mit Pulvern	[5]
2015-2017	TUD-AP7	Expositionsbeurteilung durch Ausbreitungsmodellierung	[10]

Um dabei einen möglichst breiten Produkt- und Anwendungsbereich abzudecken erfolgten die einzelnen Studien weitestgehend an identischen, professionell hergestellten Modellstoffsystemen (vgl. Abb. 2) basierend auf einem Funktionsadditiv (ZnO, 20 nm, CAS-Nr. 1314-13-2), einem transparenten Pigment (Fe₂O₃, 65 nm, CAS-Nr. 1309-37-1) und einem pyrogenen Füllstoff (SiO₂, 7 nm, CAS-Nr. 68909-20-6), die in Konzentrationen von < 3 Ma.-% in Bauten-, Möbel-, Parket- und Autolacken verarbeitet wurden.

5 Göhler D, Stintz M. Nanoparticle release quantification during weak and intense dry dispersion of nanostructured powders. J. Phys.: Conf. Ser., 2015, 617, 012029.

6 Göhler D, Stintz M. Granulometric characterization of airborne particulate release during spray application of nanoparticle-doped coatings. J. Nanopart. Res., 2014, 16, 1-15.

7 Vorbau M, Hillemann L, Stintz M. Method for the characterization of the abrasion induced nanoparticle release into air from surface coatings. J. Aerosol Sci., 2009, 40, 209-217.

8 Göhler D, Stintz M, Hillemann L, Vorbau M. Characterization of nanoparticle release from surface coatings by the simulation of a sanding process. Ann. Occup. Hyg., 2010, 54, 615-624.

9 Göhler D, Stintz M, Rommert A. Im Lack und drum herum. Partikelfreisetzung beim Umgang mit nanostrukturierten Materialien. Farbe und Lack, 2016, 122, 52-60.



Abb. 2: Professionell abgefüllte Lackspraydose auf Treibmittelbasis, wie sie für die Untersuchungen zur Freisetzung bei der Sprüh- und Spritzapplikation von Flüssiglacken eingesetzt wurde.

Die unter Verwendung hochsensibler aerosolanalytischer Messverfahren (d.h. differentielle elektrische Mobilitätsanalyse, Flugzeitspektrometrie, Kondensationskernzählung) für jedwede Material-Prozess-Paarung erfassten anzahl-gewichteten Partikelgrößenverteilungen und Partikelanzahlkonzentrationen wurden unter Einbezug der realisierten Analysebedingungen in allgemeingültige spezifische Freisetzungsmengen überführt, um eine Übertragbarkeit (d.h. scale-up, scale-down) auf beliebige Freisetzungsszenarien als auch die Vergleichbarkeit von Ergebnissen für unterschiedliche Materialien/Prozesse sicherzustellen.

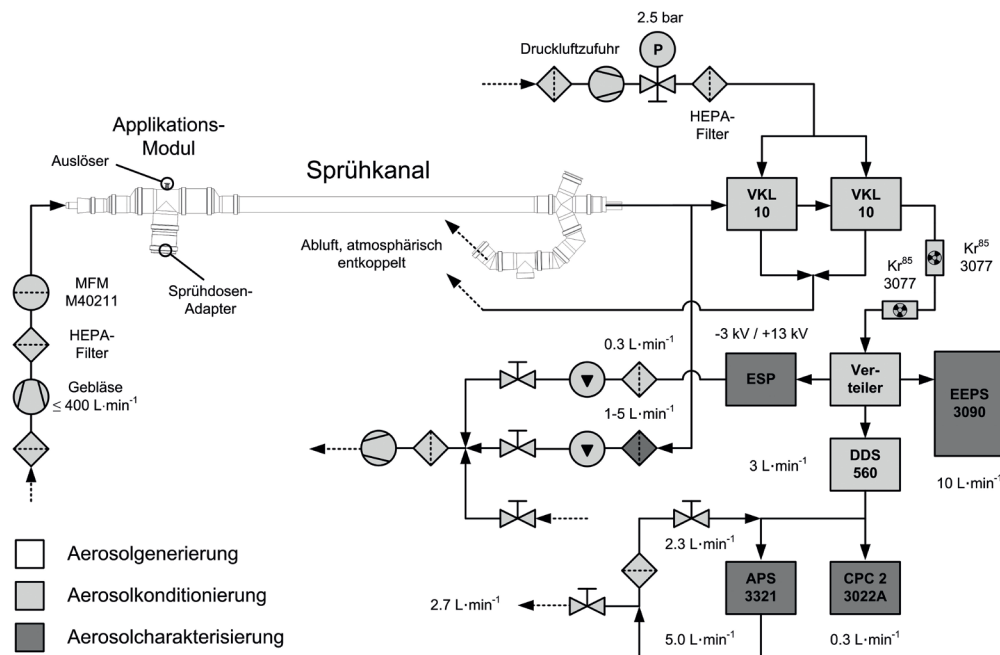


Abb. 3: Schematische Darstellung des eingesetzten Versuchszustandes für Untersuchungen zur Freisetzung bei der Sprüh- und Spritzapplikation von Flüssiglacken (APS = Flugzeitspektrometer, CPC = Kondensationskernzähler, EEPS = schnellmessendes elektrisches Mobilitätsspektrometer, VKL/DDS ... Verdünnungseinheiten, ESP ... el. Präzipitator für Elektronenmikroskopie).

Im Allgemeinen zeigten sich keine signifikanten Unterschiede in der Freisetzungsmenge zwischen nanostrukturierten Farben und Lacken zu den zeitgleich analysierten nanomaterialfreien Referenzproben. Nichtsdestotrotz wurden über alle Freisetzungsstudien und Lacksysteme hinweg zwischen 10^6 und 10^{12} Partikel pro Gramm beanspruchtem, ausgebrachtem oder abgeriebenem Material in die Luft freigesetzt. Die geringste Freisetzung (10^{07} #/g bzw. 10^{05} #/m²) und somit auch das niedrigste Expositions-potential zeigten dabei Beschichtungen im Alltagsgebrauch, gefolgt von der mechanischen Bearbeitung dieser (10^{09} #/g bzw. 10^{10} #/m²). Für künstlich gealterte Beschichtungen wurden während der mechanischen Bearbeitung mehr Partikel freigesetzt (10^{10} #/g bzw. 10^{11} #/m²) als bei ungealterten Lacksystemen. Indes konnte festgestellt werden, dass eine Beimengung von Nanomaterialien in Lacken, mit einer geringen, alterungsbedingten Zunahme in der Freisetzung einhergeht als wie sie für die nanomaterialfreien Referenzproben ermittelt wurden. Bei der Applikation von Flüssiglacken durch eine professionelle Spritzpistole (10^{09} #/g bzw. 10^{08} #/s) wurde eine geringere Freisetzung ermittelt als durch den Einsatz von baumarktüblichen Sprühdosen auf Treibmittelbasis (10^{10} #/g bzw. 10^{10} #/s).

Untersuchungen an freigesetzten Partikeln aus Farben und Lacken mittels Rasterelektronenmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie in Kombination mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie zeigten stets fest in der Lackmatrix eingebundene Nanopartikel der beigemengten Nanomaterialien (vgl. Abb. 4-6).

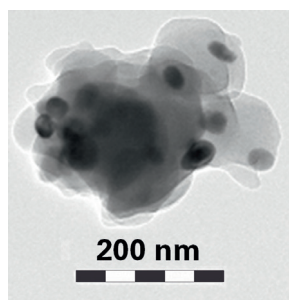


Abb. 4: TEM-Aufnahme eines ca. 350 nm großen Möbellack-Fragments mit fest eingebundenen, nanoskaligen ZnO-Funktionsadditiv, freigesetzt durch Schleifbeanspruchung.

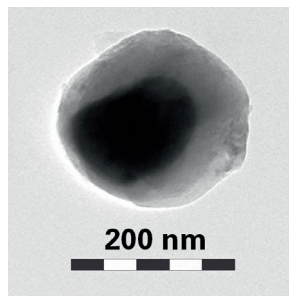


Abb. 5: TEM-Aufnahme eines ca. 200 nm großen Schleifaerosolpartikels mit einem in der Lackmatrix eingeschlossenen TiO₂-Pigmentpartikel.

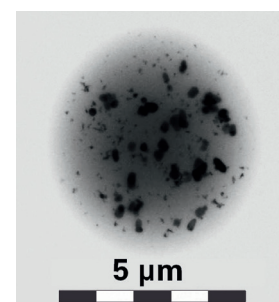


Abb. 6: TEM-Aufnahme eines ca. 5 µm großen Sprühlack-Tropfens mit fest in der Acrylatlackmatrix eingebundenen nanoskaligen ZnO-Funktionsadditivpartikeln und nicht-nanoskaligen TiO₂-Pigmentpartikeln.

Expositionsmodellierung aus Freisetzungsdaten

Die Ergebnisse aus den VdL-Freisetzungsstudien können bei sinnvoller Definition von Freisetzungsszenarien für Extremfallsituationen (worst-case), d.h. bei Unfällen oder Fehlanwendung, mit der Exposition gleichgesetzt werden. In der Realität wird jedoch aufgrund von ausbreitungsbedingter Verdünnung und Abtransport nur ein Bruchteil des freigesetzten Materials überhaupt den Expositionsort erreichen. Erste Abschätzungen hinsichtlich der jeweils zu erwartenden Exposition wurden bereits im Zuge der Freisetzungsstudien durch stark vereinfachte Überschlagsrechnungen unter Annahme idealer und verlustfreier Vermischung in definierten Modelvolumina (z.B. stehende Säule, Modellraum) durchgeführt. Die ermittelten modellhaften Partikelanzahlkonzentrationen variierten dabei je nach Material-Prozess-Paarung und Betrachtung zwischen vernachlässigbar geringen Werten von $<1 \text{ \#/cm}^3$ für Beschichtungen im Alltagsgebrauch und in einer Größenordnung von $4 \cdot 10^{04} \text{ \#/cm}^3$ beim Sprühen und Schleifen. Die Aerosolausbreitung und somit auch die Exposition sind jedoch stark instationäre Phänomene. Um die tatsächliche Exposition unter realitätsnäheren Bedingungen zu ermitteln, wurde in einer weiteren Studie, basieren auf den experimentell ermittelten Freisetzungsmengen, die Aerosolausbreitung in einem Modelraum für verschiedene Freisetzungsszenarien (Wischen, Schleifen, Sprühen) und Lüftungsbedingungen (Türschlitzlüftung 0.5 h^{-1} , Kippfensterlüftung 1.5 h^{-1} , Technische Belüftung 8 h^{-1}) simuliert¹¹.

¹¹ 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., 2017, 838, 012010.

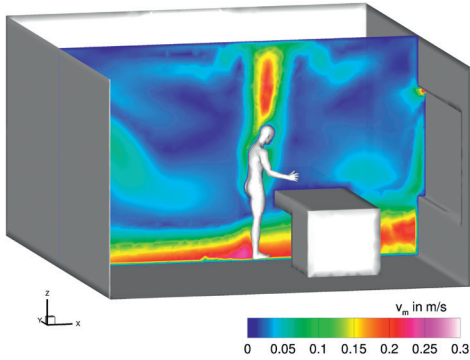


Abb. 7: Visualisierung der mittleren Strömungsgeschwindigkeit im Tätigkeitsbereich für den stationären Luftströmungszustand bei Kipfensterlüftung (Luftwechsel 1.5 h^{-1} , Temperaturvorgaben: 5°C Luftesintritt, 20°C mittlere Raumtemperatur über Fußbodenheizung, 26°C Bekleidungsoberfläche, 30°C Handoberflächen, 35°C Kopfoberfläche).

Trotz zahlreicher Annahmen und Spezifikationen zeigen die simulierten Expositionsszenarien eindrucksvoll, dass die Höhe der Exposition grundlegend vom Freisetzungsszenario, den Belüftungsbedingungen und dem Aufenthaltsort des Verbrauchers/Arbeiters abhängt. So variierte das Verhältnis zwischen der Anzahl von freigesetzten Partikeln zur Anzahl inhalierter Partikel bei Nahfeldfreisetzung (Abstand von 0.6 m) zwischen $4 \cdot 10^2$ und $1,5 \cdot 10^7$ für die untersuchten Expositionsszenarien. Zudem wurde für alle Ausbreitungsszenarien beobachtet, dass die höchsten Expositionsspitzen unmittelbar während bzw. kurz nach Nahfeldfreisetzung entstehen und dass sich infolge von Wärmeabstrahlung durch den Menschen konvektive Auftriebsströmungen ergeben, welche zu einer Partikelverfügbarkeit im Einatembereich führen können (vgl. Abb. 7).

Die simulierten Expositionsszenarien basierend auf dem Freisetzungsszenario Wischen, welches sich auf experimentellen Freisetzungsdaten von Beschichtungen im Alltagsgebrauch stützt, ergaben quasi keine inhalative Exposition (d.h. $\ll 1$ Partikel). Demgegenüber stellte sich die höchste Exposition mit Konzentrationsspitzen von $1,6 \cdot 10^4 \text{ \#/cm}^3$ (130 \mu g/m^3) für das Freisetzungsszenario Sprühen bei nahezu ungestörter Ausbreitung (d.h. Türschlitzlüftung) ein, wobei etwa eine Milliarde Partikel mit einer Gesamtmasse von etwa 9 \mu g während und nach einer 60 s anhalten Sprühapplikation eingeatmet werden, wovon jedoch ein Großteil ($> 73 \text{ Ma.-%}$ bzw. $> 78 \text{ Anzahl-}\%$) wieder ausgeatmet wird.

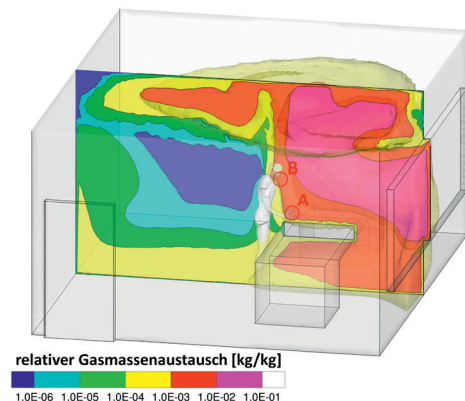


Abb. 8: Berechneter Zustand der Aerosolausbreitung 75 s nach Versprühen eines Lackes durch eine Sprühdose auf Treibmittelbasis innerhalb eines $5 \text{ m} \times 6 \text{ m} \times 3 \text{ m} = 90 \text{ m}^3$ großen Raumes bei Kipfensterlüftung (Luftwechsel 1.5 h^{-1}) und geschlossener Tür; A = Ort der Freisetzung, B = Ort der Exposition (Einatembereich).

Sowohl die modellhaften, stark vereinfachten Übersichtsrechnungen, die im Zuge der einzelnen Freisetzungstudien durchgeführt wurden, als auch die mittels Ausbreitungsmodellierung bestimmten Daten zur Exposition korrelieren verhältnismäßig gut zueinander. Zur Einordnung der genannten Expositionsdaten werden nachfolgend verschiedene Situationen aus dem täglichen Leben herangezogen. So sind mittlere Partikelanzahlkonzentrationen von $1,5 \cdot 10^4 \text{ \#/cm}^3$ z.B. charakteristisch Büroräume¹². Ferner zeigen Feldmessungen¹³, dass beim Staubsaugen Konzentrationsspitzen von bis zu $1,4 \cdot 10^4 \text{ \#/cm}^3$ ($> 5 \text{ \mu g/m}^3$) auftreten. Deutlich höhere Partikelanzahl- und Partikelmassekonzentrationen entstehen z.B. durch Kochaktivitäten. So wurden beim Toasten und Kochen Konzentrationsspitzen von $1,0 \cdot 10^5 \text{ \#/cm}^3$ ($> 20 \text{ \mu g/m}^3$) ermittelt, beim Braten oder Grillen Werte von $1,4 \cdot 10^5 \text{ \#/cm}^3$ ($> 700 \text{ \mu g/m}^3$). Anhand der genannten Beispiele wird zudem deutlich, dass eine direkte Korrelation zwischen Anzahlkonzentration und Massekonzentration, aufgrund der freisetzungsbedingt variierenden Partikelgrößenverteilungen, per se nicht möglich ist.

¹² Lonati G, Ozgen S, Luraghi T, Giugliano M. Particle number concentration at urban microenvironments. Chemical Engineering Transactions, 2010, 22, 137-142

¹³ He C, Morawska L, Hitchins J, Gilbert D. Contribution from indoor sources to particle number and mass concentrations in residential houses. Atmos. Environ., 2004, 38, 3405 - 3415.

Bilanz

Die durch den VdL initiierten Studien zur Freisetzung und Exposition aus nanostrukturierten Farben und Lacken haben eine hohe internationale Anerkennung gefunden¹⁴. Die im Rahmen der Experimentalstudien entwickelte Methodik zur Gewinnung quantitativer Freisetzungsdaten wird derzeit sowohl auf nationaler als auch internationaler Ebene standardisiert¹⁵, während die konzipierten Versuchsaapparaturen bzw. Versuchsstände (vgl. Abb. 1 bzw. Abb. 3) kontinuierlich auch für Freisetzungsanalysen an nanostrukturierten Materialien anderer Branchen eingesetzt werden¹⁶.

Insbesondere für den Bereich der Lack- und Druckfarbenindustrie wurde das Freisetzungverhalten nanostrukturierter Farben und Lacke über den nahezu kompletten Lebenszyklus analysiert. Im Vergleich zu nanomaterialfreien Referenzsystemen konnten dabei keine signifikanten Unterschiede in der Menge und Größe freigesetzter Partikel nachgewiesen werden. Beigemengte Nanomaterialpartikel wurden ausschließlich fest im Matrixmaterial eingebunden wiedergefunden. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Alterung von Lacken mit einer Zunahme in der Freisetzungsmenge einhergeht.

Im Vergleich zu Expositionsdaten, haben quantitative Freisetzungsdaten, wie sie im Rahmen der vorgestellten Studien bestimmt wurden, eine höhere Allgemeingültigkeit und können verlässlicher ermittelt werden, wodurch sie auch für den regulatorischen Kontext von Bedeutung sind, da sie ebenfalls als Maß für das Expositionspotential nanostrukturierter Materialien verwendet werden können. Es konnte des weiteren gezeigt werden, dass die Ausbreitungsmodellierung in Kombination mit quantitativen Freisetzungsdaten eine geeignete und ökonomische Möglichkeit für die nicht-messtechnische Abschätzung der Exposition für verschiedenste Expositionsszenarien darstellt.

Der VdL hat mit seinen durchgeführten Studien zu Freisetzung und Exposition einen wesentlichen Beitrag im Rahmen der Risikodebatte um Nanomaterialien geleistet.

14 Koivisto AJ, Jensen ACO, Kling KI, Nørgaard A, Brinch A, Christensen F, Jensen KA. Quantitative material releases from products and articles containing manufactured nanomaterials: Towards a release library. *NanoImpact*, 2017, 5, 119-132

15 Stintz M, Göhler D. International standardization in particle characterization for quality and safety assessment in particle technology. *Procedia Engineering*, 2015, 102, 233 - 239.

16 Göhler D, Nogowski A, Fiala P, Stintz M. Nanoparticle release from nanocomposites due to mechanical treatment at two stages of the life-cycle. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2013b, 429, 012045.

Herausgeber:

Verband der deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie (VdL)
Mainzer Landstraße 55
60329 Frankfurt
Germany

Tel.: +49 69 2556 1411

eMail: vdI@vci.de

Web: www.wirsindfarbe.de

Ihr Ansprechpartner zum Thema Nanotechnologie:

Aline Rommert

eMail: rommert@vci.de

Alle Bilder mit Genehmigung von:

Technische Universität Dresden und Bayer Technology Services GmbH