

Fakten zur Nanodiskussion in der Pigment- und Füllstoffindustrie

Überarbeitung, Stand: 25.01.2024

Pigmente und Füllstoffe werden zur Einfärbung und Oberflächenstrukturierung nahezu aller Gegenstände unseres täglichen Lebens eingesetzt. Sie bestehen aus kleinen Teilchen, die im Anwendungsmedium (z. B. Farben, Lacke und Kunststoffe) unlöslich und darin fest eingebunden sind.

Pigmente und Füllstoffe wurden nicht erst im Rahmen von Förderprogrammen der Nanotechnologie erfunden, sondern existieren bereits seit Jahrhunderten bzw. sind Ergebnisse industrieller Forschungsarbeiten der letzten hundert Jahre.

Wendet man die Empfehlung der EU-Kommission zur Definition von Nanomaterialien vom 10.06.2022^[1] auf Pigmente und Füllstoffe an, so dürfte die Mehrzahl der traditionellen Pigmente und Füllstoffe als Nanomaterialien zu bezeichnen sein und auch in die Statistiken für Nanomaterialien eingehen.

In Europa stellen etwa 100 Unternehmen Pigmente und Füllstoffe auf synthetischem Weg her. Diese zu etwa 75 % mittelständischen Unternehmen erzielen einen Umsatz von etwa 8,1 Mrd. Euro und beschäftigen etwa 23.000 Mitarbeiter. Auf Europa entfällt ungefähr ein Drittel des weltweiten Pigment- und Füllstoffmarkts.

Definition und Messbarkeit

Im Rahmen von Normungsgremien, z. B. der ISO, sind verschiedene Definitionen entwickelt worden. Allen gemeinsam ist es, Nanomaterialien eine Größe zwischen 1 nm und 100 nm zuzuweisen, wenngleich es für diese Grenzen keinerlei wissenschaftliche Rechtfertigung gibt.

Die wichtigste Definition in Europa ist die Empfehlung der EU-Kommission vom 10. Juni 2022 (im Folgenden „Kommissionsdefinition“ genannt), obwohl diese zunächst keine legale Relevanz hat. Die Kommissionsdefinition ersetzt die ursprüngliche Empfehlung aus dem Jahr 2011.

Ein Nanomaterial gemäß der Kommissionsdefinition wird beschrieben als „ein natürliches, bei Prozessen anfallendes oder hergestelltes Material, das Partikel in ungebundenem Zustand, als Aggregat oder als Agglomerat enthält, und bei dem mindestens 50 Prozent der Partikel in der Anzahlgrößenverteilung mindestens eine der folgenden Bedingungen erfüllt:

- ein oder mehrere Außenmaße der Partikel liegen im Bereich von 1 nm bis 100 nm
- die Partikel haben eine längliche Form wie z.B. Stab, Faser oder Röhre, wobei zwei Außenmaße kleiner als 1nm sind und das andere Außenmaß größer als 100 nm ist
- die Partikel haben eine plättchenartige Form, wobei ein Außenmaß kleiner 1 nm ist und die anderen größer als 100 nm sind.

Bei der Bestimmung der Anzahlgrößenverteilung der Partikel müssen Partikel mit mindestens zwei orthogonalen Außenmaßen von mehr als 100 µm nicht berücksichtigt werden.

Ein Material mit einer auf das Volumen bezogenen spezifischen Oberfläche von weniger als 6 m²/cm³ gilt ebenfalls nicht als Nanomaterial.

Einen alternativen Definitionsvorschlag gibt es von der amerikanischen Behörde EPA^[2], dort wird für ein Nanomaterial außer einer bestimmten Größe auch gefordert, dass dieses im

^[1] Empfehlung 2022/C 229/01 der Kommission vom 10. Juni 2022 zur Definition von Nanomaterial

^[2] <http://www.gpo.gov/fdsys/granule/FR-2015-04-06/2015-07497>

Vergleich zu herkömmlichen Stoffen neue Eigenschaften aufgrund der Partikelgröße aufweisen muss.

Die ASTM E 2456-06 betrachtet nur 2- und 3-dimensional nanoskalige Teilchen als Nanomaterialien.

Durch die Einbeziehung von Aggregaten und Agglomeraten in die Kommissionsdefinition werden zahlreiche Pigmente und Füllstoffe per Definition zu Nanomaterialien gemacht.

Der europäische Verband Eurocolour hat in einem Projekt mit dem JRC einen umfangreichen Realitätscheck bezüglich der Anwendbarkeit der bisherigen Messmethoden auf in der Praxis verfügbare Pigmente und Füllstoffe vorgelegt.^[3]

Dabei sind die wesentlichen Ergebnisse:

- Erhebliche Expertise und solide Kenntnisse über den zu untersuchenden Stoff sind notwendig, um aussagefähige Ergebnisse bei der Partikelgrößenmessung zu erhalten.
- Die Probenvorbereitung (insbesondere die Dispergierung) ist entscheidend, um eine valide und repräsentative Bestimmung der Partikelgrößenverteilung durchzuführen.
- Basierend auf den Ergebnissen dieses Projektes ist es nicht möglich, eine einzelne Methode zur Identifizierung eines Nanomaterials gemäß EU-Definition zu empfehlen.

In der praktischen Umsetzung der Kommissionsdefinition, d. h. der Entscheidung, ob ein Material die Anforderungen an ein Nanomaterial erfüllt oder nicht, sind vor allem folgende Punkte entscheidend:

- Die Forderung nach einer Anzahlgrößenverteilung macht den Einsatz der Elektronenmikroskopie in den meisten Fällen unumgänglich.
- Die Einbeziehung von Agglomeraten und Aggregaten, wenn diese u. U. aus Bestandteilen mit einer Dimension kleiner 100 nm gebildet werden, schließt die Verwendung automatischer Bildauszählung in der Praxis aus.
- Die hierdurch bedingte stark eingeschränkte Zahl erfasster und bewerteter Partikel erschwert darüber hinaus die Auswahl einer für das Material repräsentativen Probe.

Dies bedeutet, dass die einzelne Analyse mit einem hohen Personalbedarf verbunden ist. Gleichzeitig führen diese sehr spezifischen Anforderungen dazu, dass die bisherigen, teilweise sehr umfangreichen Kenntnisse seitens der Hersteller über die Teilchengröße nur sehr eingeschränkt verwendet werden können.

Gefährdungsprofil von Pigmenten und Füllstoffen

Toxizität

Experimentelle Daten wurden bei einem Großteil der Pigmentklassen und Füllstoffe im Rahmen der REACH-Registrierung von Industriechemikalien in der Europäischen Union zusammengetragen bzw. neu erhoben. Für Nanomaterialien besteht seit 2020 die Verpflichtung Nanoformen im REACH-Registrierdossier zu berücksichtigen (Siehe Abschnitt REACH und Nano). Studien werden des Weiteren durchgeführt, um Registrieranforderungen von Ländern außerhalb der EU zu erfüllen. Darüber hinaus sind viele Daten in der Fachliteratur veröffentlicht. Die europäische Chemikaliengesetzgebung^[4] verpflichtet die Unternehmen, verfügbare Daten gemeinsam zu

^[3] JRC Technical Reports „Basic comparison of particle size distribution measurements of pigments and fillers using commonly available industrial methods“ <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC92531>

^[4] Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zuletzt geändert 08.06.2023

nutzen, in öffentlichen Datenbanken nach relevanten Informationen zu suchen und die Daten dahingehend zu prüfen, ob sie ausreichend und zuverlässig sind. Sowohl durch Forschungsarbeiten als auch durch laufende Registrierungen, Nachforderung von Studien durch Behörden und Bewertungen von Stoffen erhöhte sich in den letzten Jahren die Menge an experimentellen Daten erheblich.

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, fallen viele Pigmente und Füllstoffe unter die Kommissionsdefinition für Nanomaterialien. Im Allgemeinen werden diese Stoffe in derselben oder gleichwertigen Qualität seit Jahrzehnten in den Verkehr gebracht.

Eine beträchtliche Menge an experimentellen Daten zur Toxizität dieser Materialien, speziell für die Sicherheits- und Umweltbewertung, wurde somit bereits vor der Diskussion über eine mögliche Gefährdung in Zusammenhang mit Nanomaterialien generiert.

Feststoffe mit Dimensionen im Nanometerbereich sind also in den seltensten Fällen neue und innovative Stoffe. Dennoch riefen Publikationen zu einigen neu entwickelten Nanomaterialien die Befürchtung hervor, dass die Exposition gegenüber solchen Materialien zu „nano-spezifischen“ toxischen Effekten führen könnte. Aus diesem Grund werden Nanomaterialien wiederholt als kritisch bezeichnet, sowohl in Zusammenhang mit einer Exposition am Arbeitsplatz als auch bei der Verwendung durch den Verbraucher in Artikeln und Gemischen.

Eine Bestandsaufnahme der Forschungsergebnisse zum Thema Nanosicherheit fasst vielfältige Untersuchungen in Wissenschaft und Industrie während der letzten Jahre zusammen. Als Resultat wurden für technische Nanomaterialien keine unerwarteten Resultate, die Anlass zur Besorgnis geben, ermittelt – mit einigen kaum überraschenden Ausnahmen wie faserige oder lösliche Materialien.^[5] Obwohl während des letzten Jahrzehnts die meisten Forschungsarbeiten den Schwerpunkt auf Nanosicherheit legten, traten in Tiermodellsystemen keine spezifischen nanotoxischen Effekte auf. Bis heute fehlt ein Nachweis, dass sich bei Partikeln mit Dimensionen < 100 nm (dem Schwellenwert für ein Nanomaterial) die von ihnen ausgehende Gefährdung im Vergleich zu Partikeln > 100 nm (dem sogenannten Bulkmaterial) abrupt verändert.^[6] Auch Inhalationsstudien, die speziell mit verschiedenen anorganischen und organischen Pigmenten durchgeführt wurde, konnte keine „nano-spezifische“ Gefährdung feststellen.^[7]

Für klassische Materialien wie Pigmente und Füllstoffe, die bereits seit Langem auf dem Markt sind, verändert sich die Beurteilung der Gefahren für Sicherheit und Umwelt nicht grundlegend allein durch den Fakt, dass viele von ihnen heute unter die Kommissionsdefinition fallen und deshalb als Nanomaterialien betrachtet werden. Die bisher untersuchten Stoffe erfüllten theoretisch schon zum Zeitpunkt der Untersuchung die heutige Nanomaterialdefinition. Damit sind vermeintliche nanospezifische toxische Eigenschaften bei der Prüfung bereits miterfasst.

Pigmente und Füllstoffe sind in der Regel in Wasser und Octanol praktisch unlöslich. In vielen Fällen liegen die gemessenen Werte < 1 mg/l. Pigmente und Füllstoffe gelten zudem als chemisch reaktionsträge (inert). Eine Voraussetzung für die Absorption relevanter Mengen in den Organismus ist die Löslichkeit in wässrigen (z. B. im Gastrointestinaltrakt) oder lipophilen

^[5] H.F. Krug, *Nanosafety Research – Are We on the Right Track?* *Angew. Chem.* **2014**, 1262 – 19 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 2 - 18); (<http://dx.doi.org/10.1002/anie.201403367>).

^[6] K. Donaldson, C. A. Poland. *Nanotoxicity: challenging the myth of nano-specific toxicity.* *Curr. Opin. Biotechnol.* **2013**, 24, 724 – 734; <http://dx.doi.org/10.1016/j.copbio.2013.05.003>.

^[7] T. Hofmann, L. Ma-Hock, V. Strauss, S. Treumann, M. Rey Moreno, N. Neubauer, W. Wohlleben, S. Gröters, K. Wiench, U. Veith, W. Teubner, B. van Ravenzwaay, R. Landsiedel, *Comparative short-term inhalation toxicity of five organic diketopyrrolopyrrole pigments and two inorganic iron-oxide-based pigments,* *Inhalation Toxicology*, **2016**, 28(10), 463-479; <http://dx.doi.org/10.1080/08958378.2016.120069>

Medien (z. B. an Lipidmembranen). Es ist daher unwahrscheinlich, dass Pigmente nach oraler, dermal oder inhalativer Exposition systemisch bioverfügbar werden.^[8]

Wie für alle aus einatembaren Stäuben bestehenden Materialien wird die Inhalation als der wichtigste Expositionsweg betrachtet. Dies ist relevant für die Exposition am Arbeitsplatz in der Industrie.

Im Vergleich zu löslichen Partikeln werden unlösliche Partikel vornehmlich durch den Selbstreinigungsmechanismus der Lunge (Mukoziliäre Clearance) in Richtung Mund zurücktransportiert, wo sie dann ausgehustet werden können. Für eine Aufnahme in den Körper über die Lunge kommt lediglich die Aufnahme fester Partikel in die Zelle (Phagocytose) durch die sogenannten Fresszellen des Immunsystems (Makrophagen) in Betracht. Die so aufgenommene Menge kann jedoch als vernachlässigbar angesehen werden.

Das Phänomen, dass inerte Partikel, wenn sie in ausreichend großen Mengen eingeatmet werden, zu einem Kollaps der normalen Ausscheidungsprozesse der Lunge führt, ist bei kleinen Versuchstieren nachgewiesen worden. Ob und inwieweit diese Erkenntnisse auf den Menschen übertragbar sind, ist umstritten und wurde in Expertenworkshops diskutiert. Dieses Thema wird noch von verschiedenen Arbeitsgruppen und Experten bewertet.^[9, 10, 11]

Auf der Grundlage der Tierbefunde gelten in vielen Ländern allgemeine Expositionsgrenzwerte für inerten inhalierbaren Staub.

In Deutschland beträgt die Schwellenkonzentration für die alveolare Fraktion (A-Staub) 1,25 mg/m³ bei einer Dichte von 2,5 g/cm³. Für die einatembare Fraktion (E-Staub) beträgt der Grenzwert am Arbeitsplatz 10 mg/m³.^[12]

Für Nanomaterialien wird ein niedrigerer Schwellengrenzwert von 0,5 mg/m³ (alveolare Fraktion) bei einer Dichte von 1,5 g/cm³, sowie einem Masseanteil von 20% von biopersistenten und nicht faserigen Nanomaterialien ohne spezifische Toxizität, empfohlen. Für Downstream User Prozesse wird ein Grenzwert von 1,25 mg/m³ ab einer Dichte von 2,5 g/cm³ (alveolare Fraktion) für niedrige Massenanteile empfohlen.^[13]

Exposition und Bioverfügbarkeit

Kleine und kleinste Partikel neigen generell dazu, sich zu größeren Verbänden (sogenannten Agglomeraten) zusammenzulagern. Dieses Verhalten ist umso stärker ausgeprägt, je feiner die Teilchen sind. Um die so gebildeten Agglomerate wieder zu zerteilen, benötigt man eine erhebliche (Dispergier-) Energie sowie die Fähigkeit des Mediums, die benötigten Scherkräfte auf die Teilchen zu übertragen. Der erreichbare Dispergierzustand und damit die Teilchengrößenverteilung hängen somit stark von dem Medium ab, in dem sich die Teilchen befinden. Durch Einsatz starker Scherkräfte in flüssigen Medien können existierende Agglomerate teilweise in die Primärteilchen, Aggregate oder kleinere Agglomerate zerteilt werden. Oberflächenaktive Stoffe und Bindemittelsysteme werden zusätzlich benötigt, um eine Re-Agglomeration zu verhindern und damit die Dispersion zu stabilisieren. In luftgetragenen Systemen ist die Übertragung starker

^[8] Stratmann, H., Hellmund, M., Veith, U., End, N., & Teubner, W. (2020). Indicators for lack of systemic availability of organic pigments. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 115, 104719; <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2020.104719>

^[9] Driscoll KE, Borm PJA. Expert workshop on the hazards and risks of poorly soluble low toxicity particles. *Inhal Toxicol*. 2020 Feb;32(2):53-62. doi: 10.1080/08958378.2020.1735581. Epub 2020 Mar 9. PMID: 32149535.

^[10] Stratmann H, Wohlleben W, Wiemann M, Vennemann A, End N, Veith U, Ma-Hock L, Landsiedel R. Classes of organic pigments meet tentative PSLT criteria and lack toxicity in short-term inhalation studies. *Regul Toxicol Pharmacol*. 2021 Aug;124:104988. doi: 10.1016/j.yrtph.2021.104988. Epub 2021 Jul 2. PMID: 34224799.

^[11] ECETOC Technical Report No. 122 ISSN-2079-1526-122, 2013; [TR 122 - Poorly Soluble Particles / Lung Overload - ECETOC](#)

^[12] *Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) 900 „Arbeitsplatzgrenzwerte“*, Ausgabe: Januar 2006, Fassung 12.06.2023.

^[13] TRGS 527 "Tätigkeiten mit Nanomaterialien", Januar 2020

Scherkräfte und damit die Zerteilung bestehender Agglomerate in der Regel nicht oder nur in äußerst geringem Maße möglich, was sich auch in den Ergebnissen von Messungen am Arbeitsplatz widerspiegelt. ^[14,15,16]

Auch wird vielfach die Befürchtung geäußert, dass Nanomaterialien nach Einatmen einzelne Nanopartikel freisetzen könnten. Diese könnten aufgrund ihrer geringen Größe Bereiche des menschlichen Körpers erreichen, die für herkömmliche Stoffe nicht zugänglich sind, und somit Schaden verursachen. Neuere Arbeiten in diesem Bereich deuten darauf hin, dass keine Zerteilung aus Nanomaterialien bestehenden Aggregaten oder Agglomeraten in der Lunge - mit einer Freisetzung von Nanopartikeln - stattfindet. Falls überhaupt, deutet die Forschung auf das Gegenteil: In der Lungenflüssigkeit verbinden sich Nanomaterialien zu noch größeren Agglomeraten.

Maier et al. ^[17] kamen in ihrer Untersuchung zu dem Schluss, dass die Lungenflüssigkeit den Zerfall von Titandioxid-Aggregaten oder -Agglomeraten nicht fördert. Creutzenberg et al. ^[18] studierte den Verbleib von drei verschiedenen Aggregaten (u. a. Carbon Black) nach Aufnahme in die Lunge und stellte für nanoskalige Partikel – nach Ablagerung und Interaktion mit Zellen im Respirationstrakt – eine Neigung zur Bildung größerer Agglomerate fest.

Das NanoCare-Projekt ^[19] in Deutschland prüfte und verglich das Verhalten von neun verschiedenen nanostrukturierten Materialien bei Anwesenheit und Abwesenheit von Lungenflüssigkeit. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Kontakt mit dem Serum oder mit Lungenflüssigkeit zu keiner Zerteilung von Nanomaterialien in Einheiten von geringerer Größe führt – eher tritt das Gegenteil auf.

Im Rahmen des NanoCare-Projekts wurde vollständige Lungenflüssigkeit verwendet, somit sind diese Ergebnisse repräsentativ für die tatsächliche Lungenumgebung.

Handelt es sich bei den feinteiligen Materialien um Pigmente oder Füllstoffe, so sind die Teilchen in der Endanwendung, wie z. B. in Druckfarben, Anstrichfarben und Lacken (nach dem Aushärten) oder Kunststoffen in einer Matrix eingebunden, aus der sie in der Regel nicht mehr freigesetzt werden. ^[20,21]

Studien zur Freisetzung von Nanomaterialien

Freisetzung aus Lacken und Kunststoffen

Der Endverbraucher kommt mit Pigmenten und Füllstoffen meist nur indirekt in Kontakt: über Gegenstände, die damit beschichtet oder eingefärbt sind. Hier sind die feinteilig oder nanoskalig

^[14] *Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: A review*, Thomas AJ Kuhlbusch, Christof Asbach, Heinz Fissan, Daniel Göhler and Michael Stintz, *Particle and Fibre Toxicology* **2011**, 8:22; <http://dx.doi.org/10.1186/1743-8977-8-22>.

^[15] Kuhlbusch TAJ, Neumann S, Fissan H. (2004). *Number Size Distribution, Mass Concentration, and Particle Composition of PM1, PM2.5, and PM10 in Bag Filling Areas of Carbon Black Production*. *J Occup Environ Hyg* **1**, 660-671; <http://dx.doi.org/10.1080/15459620490502242>.

^[16] Kuhlbusch TAJ and Fissan, H (2006). *Particle characteristics in the reactor and pelletizing areas of carbon black production*. " *J. Occup. Env. Med* **3**, 558-567; <http://www.tandfonline.com/doi/10.1080/15459620600912280>.

^[17] Maier, M., Hannebauer, B., Holldorff, H., & Albers, P., *Does Lung Surfactant Promote Disaggregation of Nanostructured Titanium Dioxide?*, *J. Occup. Env. Med.* **48**, 1314-1320; <http://dx.doi.org/10.1097/01.jom.0000215405.72714.b2>.

^[18] Creutzenberg, O., Bellmann, B., Korolewitz, R., Koch, W., Mangelsdorf, I., Tillmann, T., & Schaudien, D., *Change in agglomeration status and toxicokinetic fate of various nanoparticles in vivo following lung exposure in rats*, *Inhalation Toxicology*, Vol. 24, No. 12, pp. 821-830.

^[19] *39 NanoCare (2009) Health Related Aspects of Nanomaterials- Final Scientific Report*, http://www.nanopartikel.info/files/content/dana/Dokumente/NanoCare/Publikationen/NanoCare_Final_Report.pdf.

^[20] *Emission von Nanopartikeln aus ausgewählten Produkten in ihrem Lebenszyklus*, Dr. Thomas Kuhlbusch, Carmen Nickel, *UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT*

^[21] *Expositionsermittlung bei der Herstellung oder Verwendung von Nanomaterialien (Pulver, Lacke, Kompositwerkstoffe)*, Daniel Göhler und Michael Stintz, *Nano-Tagung der Sächsischen Arbeitsschutz Konferenz*, **19. April 2012**, Dresden

dispergierten Teilchen in eine feste Matrix eingebunden. Eine Exposition von Endanwendern mit freien Pigment- oder Füllstoff-Nanopartikeln ist dadurch weitgehend ausgeschlossen. Dies konnte nun auch durch Wissenschaftler der TU Dresden für den dauerhaften Gebrauch (Alterung) eines Produktes bestätigt werden.^[22]

Unter kontrollierten Bedingungen wurden Lacke und Kunststoffe, die verschiedene feinteilige organische und anorganische Pigmente enthielten, künstlichen Witterungseinflüssen ausgesetzt und so mehrere Jahre Alltagswetter simuliert. Anschließend wurden die Proben auf verschiedene Arten mechanisch beansprucht. Die Resultate zeigen: Pigmentierte Lacke und Kunststoffe sind oftmals gegen Witterungseinflüsse und mechanische Beanspruchung stabiler als unpigmentierte.

Nach mechanischer Beanspruchung der Oberflächen konnten keine freien Pigment-Nanopartikel im luftgetragenen Zustand oder im Abrieb gefunden werden. Unter dem Mikroskop zeigte sich:

Die Pigment-Nanopartikel sind weiterhin fest in Matrixbruchstücke (Lack/Kunststoff) eingebunden oder zu größeren Gebilden zusammengeballt (Agglomerate). Somit konnte auch beim dauerhaften Gebrauch oder der Alterung eines Produktes die Exposition des Verbrauchers mit Pigment-Nanopartikeln weitgehend ausgeschlossen werden.

Freisetzung aus Verbrennungsanlagen

Heutige Rauchgasanlagen sind sehr effektiv. Bei Versuchen in einer Müllverbrennungsanlage im Rahmen des UBA-Projektes "Verbrennung nanomaterialhaltiger Abfälle" ist keine signifikante Erhöhung der Titan-Konzentration im gereinigten Rauchgas festgestellt worden.

Dabei lagen die zu dosierten Mengen an nanoskaligem TiO₂ (0,28% Ti) über den in Hausmüll gemessenen Konzentrationen von 0,2% Ti.

Freisetzung aus Fassadenfarben („NanoHouse“)^[23]

Bei Bewitterungsversuchen wurde festgestellt, dass die Freisetzung von TiO₂-Nanopartikeln aus Fassadenfarben extrem gering ist und damit die Partikel fest in der Matrix eingebunden sind.^[24]

Übergang von Nanopartikeln bei Anwendung in Bedarfsgegenständen

Pigmente und Füllstoffe werden vielfach in Kunststoffen, Lacken und Druckfarben eingesetzt, die auch mit Lebensmitteln in Kontakt kommen. Dabei muss sichergestellt werden, dass kein Übergang auf das Lebensmittel stattfindet.

Aufgrund dessen, dass viele Pigmente und Füllstoffe unter die aktuelle Kommissionsdefinition von Nanomaterialien fallen, hat die Frage, ob Nanopartikel aus Kunststoffen oder Druckfarben migrieren und so auf Lebensmittel übergehen können, zunehmend an Bedeutung gewonnen.

^[22] FRiNano Projekt: *Nanoparticle release from nanocomposites due to mechanical treatment at two stages of the life-cycle*, Daniel Göhler, André Nogowski, Petra Fiala and Michael Stintz **2013** *J. Phys.: Conf. Ser.* **429** 012045

^[23] [Life Cycle of Nanoparticle-based Products used in House Coating | NANOHOUSE | Project | News & Multimedia | FP7 | CORDIS | European Commission \(europa.eu\)](#)

^[24] Al-Kattan et al., *Environ. Sci.: Processes Impacts*, **2013**, *15*, 2186)

Anhand von Migrationsstudien aus Kunststoff^[25,26] sowie theoretischen Überlegungen^[27,28] konnte gezeigt werden, dass eine Teilchenmigration für Teilchen, die größer als 2 bis 3 nm sind, auszuschließen ist. Wegen der beschriebenen starken Agglomerationsneigung von sehr kleinen Partikeln, sowie den vorherrschenden Dispergierbedingungen kommen freie Teilchen in der Größe von 1 bis 3 nm in Kunststoffen praktisch nicht vor. Dies wurde auch durch vergleichende elektronenmikroskopische Aufnahmen gezeigt. Zusammenfassend ist somit festzuhalten, dass Nanopartikel nicht aus Kunststoffen auf Lebensmittel übergehen können.^[29]

In entsprechenden Migrationsstudien aus Druckfarben wurde ebenfalls keinerlei Migration von Nanopartikeln gefunden.^[30] Da es sich bei dem getrockneten und ausgehärteten Druckfarbenfilm wiederum um eine Polymermatrix handelt, die die beinhalteten Pigmente und Füllstoffe fest einschließt, und auf Basis der experimentellen Ergebnisse, wurde hier der Schluss gezogen, dass keine Nanopartikel aus Druckfarben auf Lebensmittel übergehen.

Migrationsuntersuchungen an Zinkoxid (Nanoform, mit und ohne Oberflächennachbehandlung) in Kunststoff haben gezeigt, dass auch hier keine Migration von Nanopartikeln stattfindet.^[31]

Die Migration von Carbon Black an unterschiedlichen Lebensmittelbedarfsgegenständen wurde ebenfalls weitgehend untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass Carbon Black nicht aus Plastik oder Gummi in Lebensmittel migriert. Getestet wurde ebenfalls der Einfluss von mechanischem Stress auf die Migration. Dabei konnte ebenfalls keine Migration von Carbon Black aus Lebensmittelbedarfsgegenständen festgestellt werden.^[32,33]

REACH und Nano

Die EU-Kommission hat in ihrer zweiten Überprüfung des für Nanomaterialien geltenden Rechtsrahmens (sog. *Second Regulatory Review on Nanomaterials*^[34]) festgestellt, dass REACH der beste Rahmen für das Risikomanagement von Nanomaterialien ist.

Die EU-Kommission bestätigt darin, dass Nanomaterialien in der europäischen Chemikalienverordnung REACH grundsätzlich reguliert sind und der Basistext der Verordnung nicht geändert werden muss.

Ende 2018 wurden die Änderungen der REACH-Verordnung zur zusätzlichen Registrierung von Nanomaterial ((EU) 2018/1881) veröffentlicht. Dadurch sind seit 1. Januar 2020 alle auf dem Markt befindlichen Nanoformen eines Stoffes von den verantwortlichen Firmen entsprechend zu charakterisieren und im Registrierdossier des Stoffes separat aufzuführen und berücksichtigen.

^[25] *Migration von Nanopartikeln*, Johannes Bott, Horst-Christian Langowski und Maria Wagenstaller, *FORUM WISSENSCHAFT TWB*

^[26] *Scientific Opinion: Statement on the safety assessment of the substance silicon dioxide silanated, FCM Substance No 87 for use in the food contact materials*; *EFSA Journal* **2014**; 12(6):3712

^[27] *Migration potential of nanomaterials in food contact plastics*, Angela Störmer, Johannes Bott & Roland Franz, *1st Joint Symposium on Nanotechnology, Fraunhofer – BfR, Berlin, 5.-6. March 2015*

^[28] *A model study into the migration potential of nanoparticles from plastics nanocomposites for food contact*, Angela Störmer, Johannes Bott & Roland Franz, *Food Packaging and Shelf Life* 2(2) 73-80 (**2014**)

^[29] *Critical review of the migration potential of nanoparticles in food contact plastics*, A. Störmer, J. Bott, D. Kemmer, R. Franz, *Trends in Food Science & Technology* **2017**, 63, 39-50

^[30] *Analysis of the migration behaviour from printing ink layers of printed food packaging into the food*, Matthias Henker, Michael Becker, Sarah-Lisa Theisen and Martin Schieß, *DEUTSCHE LEBENSMITTEL-RUNDSCHAU*, 109. Jahrgang **April 2013**

^[31] *Scientific Opinion on the safety evaluation of the substance zinc oxide, nanoparticles, uncoated and coated with [3-(methacryloxy)propyl] trimethoxysilane, for use in food contact materials*, *EFSA Journal* **2015**;13(4):4063

^[32] *Migration of nanoparticles from plastic packaging materials containing carbon black into foodstuffs*, Johannes Bott, Angela Störmer & Roland Franz, *Food Additives & Contaminants: Part A*, (**2014**) 31:10, 1769-1782, DOI: [10.1080/19440049.2014.952786](https://doi.org/10.1080/19440049.2014.952786)

^[33] *Investigations into the Potential Abrasive Release of Nanomaterials due to Material Stress Conditions-Part A: Carbon Black Nano-Particulates in Plastic and Rubber Composites*. Bott, J.; Franz, R, *Appl. Sci.* **2019**, 9, 214. <https://doi.org/10.3390/app9020214>

^[34] eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:52012DC0572&from=EN

Eine Nanoform definiert sich dabei durch die im Juni 2022 veröffentlichte Empfehlung einer Definition der Kommission. Die Mehrheit der Registrierdossiers, die im Hinblick auf Nanoformen seitdem bei der europäischen Chemikalienbehörde ECHA aktualisiert wurden, sind Dossiers von Pigmenten und Füllstoffen (Stand: 31. März 2023: von 167 Stoffen mit mind. 113 Lead-Dossiers der Hersteller von Pigmenten und Füllstoffen).

Neben der Stoffidentität werden die verschiedenen Nanoformen anhand ihrer Partikelgröße, spezifischen Oberfläche, der Morphologie und der Oberflächenbehandlung charakterisiert.

Seit dem 1. Januar 2023 ist es verbindlich, Nanoformen im Sicherheitsdatenblatt, wenn nötig, anzugeben. Dies wurde durch die Änderung des REACH Anhang II im Juni 2020 festgelegt. Danach muss ein Nanoform im Sicherheitsdatenblatt aufgeführt sein, falls diese eingestuft ist oder an der Einstufung beteiligt ist. Die Nennung kann in Abschnitt 1 mit dem Zusatz „enthält Nanoform“ erfolgen oder in Abschnitt 3 zusammen eventuell anderen eingestuften Stoffen.

Ist das Nanomaterial selbst nicht eingestuft, muss eine Nennung hier nicht erfolgen. Für Feststoffe oder Mischungen können zusätzlich in Abschnitt 9 Informationen angegeben werden.

Die ECHA hat die „Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment“ (IR&CSA) und „Best practices on how to prepare registration dossiers that cover nanomaterials“ um nanospezifische Ergänzungen erweitert.^[35] Zudem hat die ECHA bereits im Rahmen von Stoff- und Dossier-Evaluierungen mehr Daten zu Nanomaterialien verlangt, als zulässig ist.^[36]

Nano-Produktregister

In den letzten Jahren wurden in einigen EU- und Nicht-EU-Ländern Register für Nanoprodukte eingeführt. Im REACH-relevanten Rechtsraum wurden Register in Frankreich, Belgien, Dänemark und Schweden etabliert. Ein einheitliches EU-Register existiert nicht. Jedoch werden Informationen zu Nanomaterialien, die unter anderem aus den nationalen Inventaren stammen von der ECHA auf der „European Union Observatory for Nanomaterials (EUON)^[37] veröffentlicht. Des Weiteren wurden in den USA, Kanada, Norwegen und der Schweiz Meldesysteme für Nanomaterialien eingeführt.

Die meisten Nanoproduktregister werden aus Sicht der Gesetzgeber damit begründet, Transparenz für Behörden und Verbraucher über Menge und Art der auf dem Markt befindlichen Nanomaterialien zu schaffen, u. a. mit dem Ziel, wenn eine neue Gefahr bekannt würde, schneller reagieren zu können. Auf EU-Ebene wurde kein Mangel an Daten zu Nanomaterialien gesehen, sondern vielmehr die Notwendigkeit, die bereits vorhandenen Informationen zusammenzustellen und verständlich aufzubereiten. Statt eines europaweiten Registers wurde daher das „EU Observatory for Nanomaterials“ als Informationsplattform errichtet.

Die Ausgestaltung der Register in den Ländern ist von großen Unterschieden geprägt. Dies beginnt bei der Definition, die von Land zu Land verschieden ist, und setzt sich bei den Ausnahmen von der Meldepflicht fort, die in jedem Register anders sind. So kann es sein, dass ein Produkt in Land A als Nanomaterial gemeldet werden muss, während es in Land B keines ist. Es kommt auch vor, dass ein Produkt in das Nanoproduktregister gemeldet werden muss, aber in bestimmten, eigens regulierten Anwendungen im gleichen Land (z. B. Kosmetik oder Lebensmittel) nicht als Nanomaterial geführt wird. Diese Ungereimtheiten zwischen den nationalen Registern wirken sich schließlich auf die EU-ON aus. Die EU-ON ist nicht als Register für

^[35] <https://echa.europa.eu/-/reach-guidance-for-nanomaterials-published>

^[36] vgl. Entscheidung des Board of Appeal zu TiO₂ <https://echa.europa.eu/documents/10162/a3beed31-ab30-dcf1-1f86-7467f6b09a20> und SAS <https://echa.europa.eu/documents/10162/02fb4c79-dcfd-ecc7-a474-b28781c202b0>; <https://echa.europa.eu/documents/10162/84c38038-4636-ec10-e9a0-6b961cac34b8>

^[37] <https://euon.echa.europa.eu/>

Nanomaterialien konzipiert, sondern spiegelt ungefiltert und ohne vorherige Prüfung die in den französischen bzw. belgischen nationalen Registern sowie die in den REACH-Registrierungsdossiers und dem kosmetischen Inventar gesammelten Informationen wider. Daher sind die über die EU-ON veröffentlichten Informationen mit besonderer Vorsicht zu betrachten. Durch den oben beschriebenen Zustand verliert die Aussage, ob ein Produkt ein Nanomaterial ist oder ob es welche enthält, ihre Allgemeingültigkeit und muss von Fall zu Fall entschieden werden ^[38].

Frankreich hat als erstes Land der EU ein Nanoproduktregister eingeführt. Die Definition orientiert sich nahe an der Kommissionsdefinition von 2011, schließt jedoch natürlich vorkommende Nanomaterialien aus. Die Meldungen ins Register werden jährlich von der Behörde ausgewertet. Die bisher vorliegenden Berichte sind jedoch wenig aussagekräftig und bieten im Wesentlichen nur eine Auflistung von Stoffen.

Auch das belgische Gesetz definiert Nanomaterialien in Anlehnung an die Kommissionsdefinition. Es unterscheidet zwischen Stoffen und Gemischen, die registriert werden, sowie Artikeln und komplexen Produkten, für die eine Anmeldung erforderlich ist. Das belgische Register ist seit dem 1. Januar 2016 (für Stoffe) bzw. seit 1. Januar 2018 (für Gemische) anzuwenden.

Anders als in Frankreich, wo jeweils für das vergangene Jahr registriert wird, muss in Belgien die Registrierung im Voraus für das Folgejahr erfolgen. Des Weiteren müssen die nachgeschalteten Anwender (professionelle und industrielle Verwender) genannt werden.

Das Nanoproduktregister Dänemarks erfasst ausschließlich Mischungen und Artikel, die für den Verkauf an den privaten Endverbraucher vorgesehen sind, welche freisetzbare Nanomaterialien enthalten oder deren Nanomaterialien CMR- oder umweltgefährliche Stoffe freisetzen. Das dänische Register ist seit dem 30. August 2015 anzuwenden.

Norwegen verfügt über ein Register von gefährlichen Stoffen, in dem „Nano“ als zusätzliche Spezifikation angegeben wird. Ein Nanomaterial gilt jedoch nicht per se als gefährlich.

Schweden führte zum 1. Januar 2018 eine Meldepflicht für Nanomaterialien in das bereits vorhandene Chemikalienregister ein. Für Pigmente besteht eine Ausnahmeregelung, da hier der Nutzen zusätzlicher Daten im Vergleich zum Aufwand der Registrierung als relativ gering angesehen wird. ^[39]

Neben den verschiedenen Definitionen und Datenanforderungen der unterschiedlichen Register sind die Mengen, ab wann ein Stoff als Nanomaterial registriert werden muss, unterschiedlich. Für das französische und belgische Register reicht bereits eine Menge von 100 g pro Jahr, um eine Registrierung zu starten. Im schwedischen und norwegischen Register wird eine Menge von 100 kg pro Jahr benötigt.

Außerhalb des EU-Raumes werden in Nanoregistern zumeist nur neue (noch nicht in den Länderinventaren geführte) Stoffe meldungspflichtig. Der VdMi stellt Interpretationshilfen zu Nanoregistern zur Verfügung, die regelmäßig aktualisiert werden ^[40].

Nanomaterial in Verbraucherprodukten

Mit der Kommissionsdefinition von 2022 wurde bisher nicht gelöst, dass in den verschiedenen sektorspezifischen EU-Regulierungen unterschiedliche Definitionen für Nanomaterialien vorliegen. Es ist ein erklärtes Ziel der EU-Kommission, die Nanodefinition in den sektorspezifischen

^[38] [Suche nach Nanomaterialien - European Observatory for Nanomaterials \(europa.eu\)](#)

^[39] Zusammenfassung und Ergänzung der Folgenabschätzung im Bericht 10/15 des Schwedischen Chemikalienamts (KemI Rapport 10/15) vor der Notifizierung bei der EU-Kommission (Notification No 2017/227/S)

^[40] VdMi internes Dokument: VdMi_Interpretationshilfe_Nanoproduktregister

Regulierungen zu harmonisieren. In diesem Zusammenhang ist zu betonen, dass der Begriff „Nanomaterial“ ausschließlich eine Kategorisierung eines Materials aufgrund der Größe seiner konstituierenden Partikel ist und keinesfalls als Gefahr oder Risiko per-se angesehen werden kann.^[41]

Kosmetikverordnung

Bisher definierte die Kosmetikverordnung (EU) Nr. 1223/2009 Nanomaterial als ein „unlösliches oder biologisch beständiges und absichtlich hergestelltes Material mit einer oder mehreren äußeren Abmessungen oder einer inneren Struktur in einer Größenordnung von 1 bis 100 Nanometern“.^[42] Kosmetische Formulierungen, die ein Nanomaterial im Sinne der Kosmetikverordnung enthalten, müssen vom Hersteller des Kosmetikums 6 Monate vor der Vermarktung bei der EU-Kommission notifiziert werden. Bei Farbstoffen (englisch colorants) ist eine Registrierung im Anhang IV notwendig. Basierend auf der derzeitigen Definition von Nanomaterialien nach der Kosmetikverordnung wurde bislang lediglich ein Stoff aus Anhang IV als Nanomaterial registriert. Die geplante Überarbeitung der Kosmetikverordnung soll die harmonisierte Nanomaterial Definition aus 2022 übernehmen. Es ist damit zu rechnen, dass die Anzahl der Stoffe, die unter die harmonisierte Definition, aus 2022, als Nanomaterial fallen, deutlich höher ausfallen als mit der bisher verwendeten Definition. Nanomaterialien, welche als Farbstoffe verwendet werden, müssen in Anhang IV extra aufgeführt sein. Dieses Verfahren ist für die bereits in Anhang IV aufgeführten Stoffe verkürzt. Füllstoffe, welche nicht in Anhang IV aufgeführt sind müssen eine separate Registrierung durchlaufen. Es ist unklar, ab wann die neue Definition in der Verordnung implementiert wird. Frühestens ist damit ab Ende 2024 zu rechnen.

Biozidverordnung

In der Verordnung (EU) Nr. 528/2012 (Biozidprodukte) sind Nanomaterialien gemäß der Empfehlung der EU Kommission von 2011 definiert. Für eine Zulassung von Nanomaterialien in Biozidprodukten ist allerdings ein erweitertes Zulassungsverfahren mit speziellen für Nanomaterial geeigneten Test vorgesehen.

Weiterhin schließen nicht ausdrücklich genehmigte Wirkstoffe keine Nanomaterialien ein. Eine Kennzeichnung von allen Nanomaterialien ist ebenfalls notwendig. Die Kennzeichnung ist daher ähnlich wie die der Kosmetikverordnung.

Lebensmittelinformationsverordnung und Novel Food

Im Lebensmittelrecht ist die Definition für Nanomaterialien in der Novel Food Verordnung (EU) 2015/2283 niedergelegt. Diese regelt alle neuartigen Lebensmittel, welche vor dem 15. Mai 1997 nicht in einem nennenswerten Umfang innerhalb der Union konsumiert wurden. In ihr wird ausschließlich ein „technisch hergestelltes Nanomaterial“ (englisch engineered nanomaterial) definiert. Dabei ist dieses *„ein absichtlich hergestelltes Material, das in einer oder mehreren Dimensionen eine Abmessung in der Größenordnung von 100 nm oder weniger aufweist oder dessen innere Struktur oder Oberfläche aus einzelnen funktionellen Teilen besteht, von denen viele in einer oder mehreren Dimensionen eine Abmessung in der Größenordnung von 100 nm oder weniger haben, einschließlich Strukturen, Agglomerate und Aggregate, die zwar größer als 100 nm sein können, deren durch die Nanoskaligkeit bedingte Eigenschaften jedoch erhalten bleiben. Zu den durch die Nanoskaligkeit bedingten Eigenschaften gehören diejenigen Eigenschaften, die im Zusammenhang mit der großen spezifischen Oberfläche des jeweiligen Materials stehen,*

^[41] Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks SCENIHR Scientific Basis for the Definition of the Term “nanomaterial”, doi:10.2772/39703

^[42] Verordnung (EG) Nr. 1223/2009, des europäischen Parlaments und des Rates vom 30. November 2009 über kosmetische Mittel, geändert am 16.08.2023

und/oder besondere physikalisch-chemische Eigenschaften, die sich von denen desselben Materials in nicht-nanoskaliger Form unterscheiden“. ^[43]

Die Kennzeichnung von "technisch hergestellten Nanomaterialien" in Lebensmitteln wird in der Lebensmittelinformationsverordnung geregelt. Diese verweist auf die Definition eines "technisch hergestellten Nanomaterials" aus der Novel-Food Verordnung. Danach müssen neuartige Lebensmittelzusatzstoffe, wie z.B. Pigmente und Farben, die die Kriterien eines "technisch hergestellten Nanomaterials" erfüllen, auf dem Lebensmitteletikett mit "[nano]" gekennzeichnet werden. Außerdem fordert die Europäische Lebensmittelsicherheitsbehörde EFSA bei der Re-Evaluierung von Lebensmittelzusatzstoffen, die die Definition eines "technisch hergestellten Nanomaterials" erfüllen, oder eine Fraktion an kleinen Partikeln enthalten, ein nano-spezifisches risk assessment ^{[44], [45]}. Da der Partikelbegriff in der zitierten Guidance zu "kleinen Partikeln" wesentlich breiter gefasst ist als in der Definition eines "technisch hergestellten Nanomaterials" sind hiervon wesentlich mehr Stoffe betroffen.

Die Definition von „technisch hergestellten Nanomaterialien“ in der Novel-Food Verordnung wird von der Kommission derzeit überarbeitet. Die Überarbeitung könnte zusätzlich noch ein Kriterium der Löslichkeit in Wasser erhalten. Ein erster Entwurf für die Überarbeitung der Nanodefinition im Lebensmittelbereich wurde im Rahmen einer öffentlichen Konsultation veröffentlicht.

Ansprechpartner:

Verband der Mineralfarbenindustrie e. V.
Dr. Heike Liewald / Marco Silbach

liewald@vdmi.vci.de / silbach@vdmi.vci.de

Der Verband der Mineralfarbenindustrie e.V. vertritt die deutschen Hersteller von anorganischen (wie z. B. Titandioxid, Eisenoxide), organischen und metallischen Pigmenten, Füllstoffen (wie z. B. Kieselsäure), Carbon Black, keramischen Farben, Lebensmittelfarben, Künstler- und Schulfarben, Masterbatches sowie von Produkten für die angewandte Photokatalyse.

Der VdMi wird geführt im Lobbyregister für die Interessenvertretung gegenüber dem Deutschen Bundestag und der Bundesregierung (Register-Nr.: R000760) sowie im Transparenzregister der EU-Kommission (Register-Nr.: 388728111714-79).

^[43] VERORDNUNG (EU) 2015/2283 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 25. November 2015 über neuartige Lebensmittel, zur Änderung der Verordnung (EU) Nr. 1169/2011 des Europäischen Parlaments und des Rates und zur Aufhebung der Verordnung (EG) Nr. 258/97 des Europäischen Parlaments und des Rates und der Verordnung (EG) Nr. 1852/2001 der Kommission, zuletzt geändert am 27.03.2021

^[44] Guidance on risk assessment of nanomaterials to be applied in the food and feed chain: human and animal health, EFSA Journal 2021;19(8):6768, doi: 10.2903/j.efsa.2021.6768.

^[45] Guidance on technical requirements for regulated food and feed product applications to establish the presence of small particles including nanoparticles, EFSA Journal 2021;19(8):6769, doi: 10.2903/j.efsa.2021.6769.