

Aus Institut und Poliklinik für Arbeits-, Sozial- und Umweltmedizin  
der Ludwig-Maximilians-Universität München  
Direktor: Prof. Dr. med. Dennis Nowak

**Charakterisierung verschiedener Emissionsquellen von Nanopartikeln in  
Innenräumen und am Arbeitsplatz und Durchführung einer kontrollierten  
Probanden-Exposition gegenüber Emissionen aus  
Laserdruckern (Machbarkeitsstudie)**

Dissertation  
zum Erwerb des Doktorgrades der Medizin  
an der Medizinischen Fakultät der  
Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von  
Sabine Ruske

aus  
Eggenfelden

2011

Mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät  
der Universität München

Berichterstatter: Priv. Doz. Dr. rer. nat. Rudolf Jörres

Mitberichterstatter: Priv. Doz. Dr. Thomas Illig

Prof. Dr. Günther F. Kerscher

Mitbetreuung durch den  
promovierten Mitarbeiter: Dr. rer. nat. Rudolf Schierl

Dekan: Prof. Dr. med. Dr. h.c. M. Reiser, FACR, FRCR

Tag der mündlichen Prüfung: 27.01.2011

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1	Einführung .....	1
1.2	Naturwissenschaftlich-medizinische Grundlagen zu Nanopartikeln .....	2
1.2.1	Allgemeine Informationen zu Nanopartikeln.....	2
1.2.2	Eigenschaften der Nanopartikel .....	3
1.2.3	Verwendung und Nutzen der Nanopartikel in Industrie, Umwelt und Medizin.....	3
1.2.4	Gesundheitliche Risiken der Nanopartikel .....	4
1.2.5	Informationen zur Partikelemission von Laserdruckern.....	6
1.3	Ziel und Fragestellung der Arbeit .....	8
1.4	Stand der Forschung.....	9
1.4.1	Studien zu Partikelmessungen in Innenräumen .....	9
1.4.2	Studien zu gesundheitlichen Auswirkungen .....	10
1.4.3	Studien zu Druckeremissionen .....	13
<b>2</b>	<b>Studienteil A – Charakterisierung verschiedener Emissionsquellen von Nanopartikeln in Innenräumen und am Arbeitsplatz</b> .....	<b>16</b>
2.1	Material und Methoden .....	16
2.1.1	Auswahl der untersuchten Objekte .....	16
2.1.2	Eingesetzte Messgeräte und deren Messprinzip.....	20
2.1.3	Messorte, Messzeit.....	22
2.1.4	Vorgehensweise der Messungen: Messaufbau und Arbeitsvorgang .....	23
2.1.5	Auswertung.....	30
2.2	Ergebnisse.....	31
2.2.1	Partikelkonzentrationen bei Benutzung verschiedener elektronischer Geräte ..	31
2.2.2	Partikelkonzentrationen bei Benutzung verschiedener Sprays mit und ohne Nanopartikel-Bezeichnung.....	44
2.2.3	Partikelkonzentrationen am Arbeitsplatz .....	53
2.3	Diskussion .....	59
2.3.1	Diskussion allgemeiner Punkte .....	59
2.3.2	Diskussion der einzelnen Messungen.....	62
2.3.3	Diskussion der Alltagsrelevanz .....	71

---

<b>3</b>	<b>Studienteil B – Durchführung einer kontrollierten Probanden-Exposition gegenüber Emissionen aus Laserdruckern (Machbarkeitsstudie)</b> .....	<b>74</b>
3.1	Fragestellungen .....	74
3.2	Material und Methoden .....	75
3.2.1	Auswahl der Studienteilnehmer .....	75
3.2.2	Partikelquelle in der Kammer .....	75
3.2.3	Durchführung verschiedener Lungenfunktionstests .....	76
3.2.4	Messort und Messzeit .....	78
3.2.5	Versuchsablauf .....	78
3.2.6	Auswertung.....	79
3.3	Ergebnisse .....	80
3.3.1	Praktische Durchführbarkeit des Versuchs .....	80
3.3.2	Ergebnisse der Lungenfunktionstests: Exhalierendes CO, exhalierendes NO, Spirometrie, CO-NO-Diffusion .....	82
3.3.3	Ergebnisse der Partikelkonzentrationen in der Klimakammer .....	87
3.4	Diskussion .....	90
3.4.1	Allgemeine Betrachtung.....	90
3.4.2	Bewertung der Ergebnisse.....	90
3.4.3	Verbesserungsvorschläge und Überlegungen .....	92
3.4.4	Vergleich mit anderen Studien .....	96
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>99</b>
<b>5</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>101</b>
<b>6</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>109</b>
<b>7</b>	<b>Danksagung</b> .....	<b>111</b>
<b>8</b>	<b>Lebenslauf</b> .....	<b>112</b>

# 1 Einleitung

## 1.1 Einführung

Der Mensch ist schon ein sehr rätselhaftes Wesen- findet der Autor T. K. in einer Kolumne des SZ-Magazins (Kniebe, 2009). Und spielt damit auf die gewohnte Furcht des Menschen vor so manchen Neuerungen der Technik an und die oftmals gleichzeitig fehlende Vorsicht vor den wirklichen Gefahren- gemeint ist hier die Nanotechnologie. Hintergrund zu dieser Kolumne ist die im Herbst 2009 veröffentlichte Information des Umweltbundesamtes über die Nanotechnologie. Darin warnt das Amt vor den Gefahren, die aus dem industriellen Einsatz von Nanotechnologie entstehen können und empfiehlt, Produkte mit den kleinen Partikeln "so lange zu vermeiden, als ihre Wirkungen in der Umwelt und auf die menschliche Gesundheit noch weit gehend unbekannt sind." (Becker, et al., 2009)

Diese winzigen Partikel bedienen sich tatsächlich vieler Eigenschaften, die Furcht einflößen können: Sie sind hochreaktiv, unsichtbar und ungreifbar und aufgrund ihrer geringen Größe können sie sich grenzüberschreitend verbreiten. Die Palette nanohaltiger Produkte ist mittlerweile groß. Sie reicht von Kosmetika, Textilien, Pharmazeutika, Nahrungsmittel über Farben, Lacke, Reinigungs- und Imprägniermittel. Doch auch Medizin und Umweltschutz ziehen aus den Eigenschaften der kleinen Partikel ihren Nutzen. Das Thema Nanopartikel ist also hochaktuell und spannend. Nur wenige Themen finden seit Jahren konstant so viel Beachtung in den Medien der modernen Kommunikation, in Forschung und Wissenschaft, auch in der Öffentlichkeit. Vergleichbar mit der Etablierung anderer neuer Technologien wie der Nuklear- und Gentechnik dominieren dabei entgegengesetzte Meinungen: Von den einen unbedarft als Segen gepriesen, von den anderen als Gefahr oder zumindest als nicht zu unterschätzendes Risiko empfunden, das dringend weiterer Forschung und Aufklärung bedarf, bevor es, wie vielerorts schon geschehen, in Umlauf gerät.

In der Natur kommen Nanopartikel seit jeher durch Verbrennungsprozesse vor und bereits im Spätmittelalter wurde Rubinglas aus nanoskaligem, pulverförmigem Goldpurpur hergestellt. Ende des 20. Jahrhunderts beobachteten Forscher, dass von den Blattoberflächen bestimmter Pflanzen Wassertropfen abperlen und Staubteilchen leicht weggespült werden. Als Grund hierfür wurde eine Oberfläche aus nanoskopischen, senkrecht stehenden "Lanzen" entdeckt, die durch ihre entsprechend kleinen Kontaktflächen bewirkt, dass sich Fremdteilchen nicht festsetzen. Dieser "Lotoseffekt" war Mitauslöser einer Forschungs- und Entwicklungslawine, die sich solcher Effekte nutzbar macht und bewusst manipuliert (Reller, 2005).

## 1.2 Naturwissenschaftlich-medizinische Grundlagen zu Nanopartikeln

### 1.2.1 Allgemeine Informationen zu Nanopartikeln

Der Name leitet sich aus dem griechischen Wort *nanos*, was *Zwerg* bedeutet, ab. Als Synonym wird auch die Bezeichnung 'Ultrafeine Partikel' verwendet. Die Maßeinheit *Nanometer* [nm] beträgt ein Millionstel eines Millimeters. Nanopartikel sind definitionsgemäß Materialien mit einem aerodynamischen Durchmesser unter 100 nm (entsprechend: unter 0,1  $\mu\text{m}$ ). Zum Vergleich: große Proteine haben rund 50 nm im Durchmesser, Viren 20 – 300 nm, Bakterien 500 – 2000 nm. Etwas bildhafter ausgedrückt: Ein Nanoteilchen ist ca. 1.000mal kleiner als ein Salzkorn oder 80.000mal dünner als ein menschliches Haar. Die in der Luft schwebenden Nanopartikel sind also noch kleiner als *Feinstaub*, dessen Größe im Mikrometer-Bereich von 2,5  $\mu\text{m}$  bis 10  $\mu\text{m}$  liegt. Die Form der Nanopartikel kann sehr unterschiedlich sein: Je nachdem, in wie vielen Dimensionen Nanomaterialien kleiner als 100 nm sind, unterscheidet man sie in Nanopartikel, Nanostäbchen, -drähte, -röhrchen, -plättchen und -beschichtungen. Das österreichische Umweltbundesamt gibt hierzu folgende Einteilung:

**Nanopartikel:** In drei Dimensionen kleiner 100 nm (Sonderformen: kugelige, ellipsoide, würfelige, hohle, beschichtete Partikel, etc.)

**Nanostäbchen, -drähte, -röhrchen:** In zwei Dimensionen kleiner als 100 nm (Nanostäbchen und Nanodrähte sind massiv, Nanoröhrchen innen hohl)

**Nanoplättchen, -beschichtungen:** In einer Dimension kleiner als 100 nm

Die "Nanotechnologie" wird von der Internationalen Standardisierungs-Organisation (ISO) definiert als "das Verständnis und die Kontrolle von Substanzen oder Prozessen auf der Nanoebene, die typischer Weise, aber nicht ausschließlich, in einer oder mehreren Dimensionen unterhalb von 100 Nanometern sind und durch ihre größenabhängigen Effekte in der Regel neue Anwendungen hervorbringen" sowie als "die Nutzung von Eigenschaften nanoskaliger Materialien, die sich von den Eigenschaften einzelner Atome, Moleküle und Bulk-Materialien unterscheiden und dadurch verbesserte Materialien, Anwendungen und Systeme erzeugen, die diese neuen Eigenschaften anwenden." Von den im Rahmen der Nanotechnologie künstlich hergestellten Nanomaterialien abzugrenzen sind die auf natürlichem Wege entstehenden Partikel im ultrafeinen Größenbereich, die bei Verbrennungsprozessen auftreten: In der Natur entstehen ultrafeine Partikel bei einem Waldbrand oder Vulkanausbruch, der Mensch erzeugt sie unbeabsichtigt durch Kfz- und Industrieabgase, beim Brennen von Gas oder einer Kerze ebenso wie beim Kochen und

Braten. Doch auch elektrische Motoren, Kraft- und Triebwerke, Geräte wie Staubsauger, Laserdrucker und Kopiergeräte emittieren ultrafeine Partikel. Hierbei sind verschiedene Mechanismen für die Partikelemissionen verantwortlich.

### **1.2.2 Eigenschaften der Nanopartikel**

Nanopartikel haben aufgrund ihres winzigen Volumens und Gewichts ein sehr großes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis, woraus völlig neue physikalische und chemische Eigenschaften resultieren. Denn da chemische Reaktionen an Grenzflächen der Reaktionspartner ablaufen, begünstigt eine große Oberfläche die Geschwindigkeit und den Umsatz von Reaktionen. Das bedeutet auch, dass sie, verglichen mit größeren Partikeln, eine höhere Reaktivität und biologische Aktivität aufweisen, wenn sie in den menschlichen Organismus aufgenommen werden. Daraus können positive (z.B. Penetration zellulärer Schranken für das Einbringen von Therapeutika) oder negative (z.B. Induktion von oxidativem Stress oder zellulärer Dysfunktion) Effekte resultieren. Sicher ist, dass eine Interaktion von Nanopartikeln mit Zellen oder subzellulären Strukturen und ihre biokinetischen Eigenschaften sehr unterschiedlich zu denen größerer Partikel sind (Oberdörster, et al., 2005).

Auch physikalisch bieten sie außergewöhnliche Materialeigenschaften, da sie sich aufgrund ihrer Winzigkeit den Gesetzen der Quantenphysik nähern, also dem Verhalten und den Wechselwirkungen kleinster Moleküle und Atome, die der klassischen Mechanik widersprechen. Auch weisen sie ein anderes optisches, magnetisches und elektrisches Verhalten auf. Des Weiteren sind Strukturen wie Nanoröhren, -drähte, -bänder oder -bälle in ihrer Form und Größe teils zellulären Bestandteilen sehr ähnlich. All diese Eigenschaften können sich Industrie, Informations- und Kommunikationstechnik, Medizin- und Umwelttechnik auf vielfältige Weise zu Nutzen machen. Andererseits sind diese Eigenschaften verantwortlich für mögliche, bisher nicht absehbare da noch unzureichend erforschte Risiken und Gefahren gegenüber Mensch und Umwelt.

### **1.2.3 Verwendung und Nutzen der Nanopartikel in Industrie, Umwelt und Medizin**

In immer mehr und vielseitigeren Bereichen der Industrie finden Nanopartikel im Alltag Einzug: In Kunststoffen, Keramik oder Zement sorgen sie für eine hohe Reißfestigkeit und Elastizität, in Fasern und Textilien für schmutz- und wasserabweisende Stoffe, die außerdem versprechen geruchsfrei zu sein. Malerfarben lassen sich leichter verstreichen, in Lacken und Oberflächenbeschichtungen bieten sie Schutz vor mechanischer Beschädigung und Kratzfestigkeit. Auch Sportgeräte wie Tennisschläger und Skier basieren auf der Nano-

Rahmen-Technologie. Neue Produkte für Fenster- oder Imprägniersprays machen sich den bereits erwähnten "Lotoseffekt" zu Nutze. Weit verbreitet ist auch der Einsatz von Nanopartikeln in Kosmetika und Sonnencremes für einen besseren UV-Schutz. Auch die Lebensmittelindustrie hat die Nanotechnologie längst für sich entdeckt: Mit Hilfe der winzigen Partikel lassen sich Geschmack, Farbe und Viskosität eines Produkts genau einstellen, um z.B. Ketchup dickflüssiger zu machen oder Salatdressings aufzuhellen.

Die Umwelt profitiert durch die Nanotechnik, indem durch die leistungsfähigeren Nanomaterialien und geringeren Schichtdicken Produkte mit weniger Rohstoff- und Energieeinsatz hergestellt werden können. Auch Emissionen und Abfallmengen lassen sich dadurch verringern. Ein Beispiel ist die Gewichtreduzierung bei Autos oder Flugzeugen durch nanotechnisch optimierte Kunststoffe, um Treibstoff einzusparen. Auch bei der Herstellung von Solarzellen, Brennstoffzellen und Akkus spielen Nanopartikel eine Rolle. Außerdem lassen sie sich aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche als Bindemittel für Umweltgifte einsetzen. Nanoporöse Filter sollen bei Kraftfahrzeugen Rußpartikel zurückzuhalten, in der Abwasserbehandlung das Wasser von Krankheitserregern befreien und bei der Meerwasserentsalzung eingesetzt werden. Nanoschäume können die Isolierleistung stark verbessern, Nanomaterialien in Autoreifen helfen durch einen geringeren Rollwiderstand Kraftstoff einzusparen.

Ein weiteres wichtiges Feld, in dem die Nanotechnik Anwendung findet, ist die Medizin. Nanopartikel eignen sich sehr gut als Trägermoleküle, um Wirkstoffe oder Kontrastmittel zum kranken Gewebe zu transportieren. Durch diese zielgerichtete Therapie kann der Einsatz von Medikamenten reduziert werden und es lassen sich zahlreiche Nebenwirkungen, die durch eine ungezielte Verteilung des Wirkstoffs im Körper verursacht werden, vermeiden. Nanokristalline Diamantbeschichtungen auf Gelenkimplantaten verringern durch gute Gleiteigenschaften den Verschleiß und Abrieberscheinungen und beugen somit Prothesenlockerung vor. Auch auf dem Gebiet der Knochenersatzmaterialien werden nanokristalline Materialien eingesetzt. Schutz vor Keimbesiedelung kann durch den Einbau antimikrobiell wirkender Nanomaterialien in Oberflächen von Krankenhausmaterialien oder Arbeitsflächen und durch biozide Nanopartikel-Beschichtungen auf Langzeitkathetern erwirkt werden.

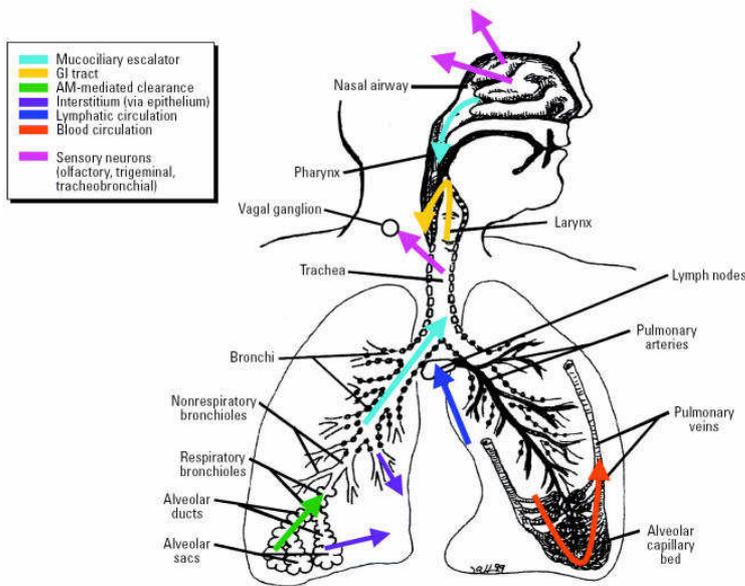
#### **1.2.4 Gesundheitliche Risiken der Nanopartikel**

In der Öffentlichkeit gerieten Nanopartikel und ihre möglichen schädigenden Auswirkungen mit einem Schlag ins Rampenlicht, als 2006 bei mehr als 100 Verbrauchern nach der Anwendung von Nano-Versiegelungssprays Atembeschwerden und zum Teil schwere

Lungenödeme auftraten. Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) konnte zwar bald schon Entwarnung geben, dass Nanopartikel nicht der Auslöser hierfür waren, da die Produkte gar keine nanoskaligen Partikel enthielten. Doch seither sind Medien und Gesellschaft sensibilisiert auf die Gefahren und Risiken, die Nanopartikel mit sich bringen.

Durch den zunehmenden Einsatz synthetischer Nanomaterialien in Produkten werden sowohl die Umweltmedien, Boden, Wasser und Luft, als auch der Mensch vermehrt exponiert. Denn die kleinen Partikel können sich aufgrund ihrer geringen Größe grenzüberschreitend über den Luftweg verbreiten, in lebende Zellen ungehindert eindringen und sich so in Organismen und über die Nahrungskette anreichern. Zahlreiche Untersuchungen hierzu zeigen bedenkliche umwelt- und gesundheitsschädigende Aspekte der Nanotechnologie auf. Doch genaue Auswirkungen sind derzeit noch unzureichend erforscht. Das Umweltbundesamt bewertet in seinem Hintergrundpapier als entscheidend für die Schätzung des Risikos, in welcher Form die Nanomaterialien mit Mensch und Umwelt in Kontakt kommen. Um dies zu beantworten, ist das Wissen über die jeweiligen Eigenschaften der chemisch und physikalisch sehr unterschiedlichen Nanopartikel nötig: Ihr Verhalten, sobald sie in Kontakt mit Oberflächen, Chemikalien, anderen Nanomaterialien kommen, ihre Stabilität, ihre Agglomerationsbereitschaft, ihre Wasserlöslichkeit. Vor allem hinsichtlich dieser Fragen sieht das Umweltbundesamt dringenden Forschungsbedarf (Becker, et al., 2009).

Gerade für die gesundheitlichen Effekte der Partikel sind die oben genannten Eigenschaften entscheidend. Deren negative Auswirkungen können lokal oder systemisch im gesamten Organismus auftreten. Die mögliche Aufnahme der Nanopartikel in den menschlichen Organismus erfolgt vor allem inhalativ über die Atemwege. Dermal ist eine Aufnahme durch das Auftragen nanopartikelhaltiger Cremes und Kosmetika möglich, oral können die Partikel durch Zusätze in Nahrungsmittel in den Magen-Darm-Trakt gelangen. Die meisten bekannten Studien jedoch befassen sich mit den toxikologischen Risiken nach Inhalation. Hierbei wird aktuell in zahlreichen Studien vor allem die Toxizität von Kohlenstoffnanoröhren, genannt Carbon Nano Tubes (CNT), genauer untersucht, da es Hinweise auf eine Asbest-ähnliche Wirkung gibt. Während größere Partikel vor allem die Atemwege belasten, die in ihrer Reinigungswirkung gefordert sind, gelangen Nanopartikel in der Lunge bis in den hintersten Bereich der Alveolen. Dort können sie die Alveolarwand penetrieren, so in die Blutbahn übertreten und in nahezu alle Organe gelangen (Roblegg, et al., 2006). Da biologische Prozesse wie der Transport durch Zellmembranen oder enzymatische Reaktionen in nanoskopischen Räumen vonstatten gehen, sind Wechselwirkungen mit entsprechend kleinen mobilen Stoffeinheiten und somit Störungen biologischer Prozesse möglich (Reller, 2005).



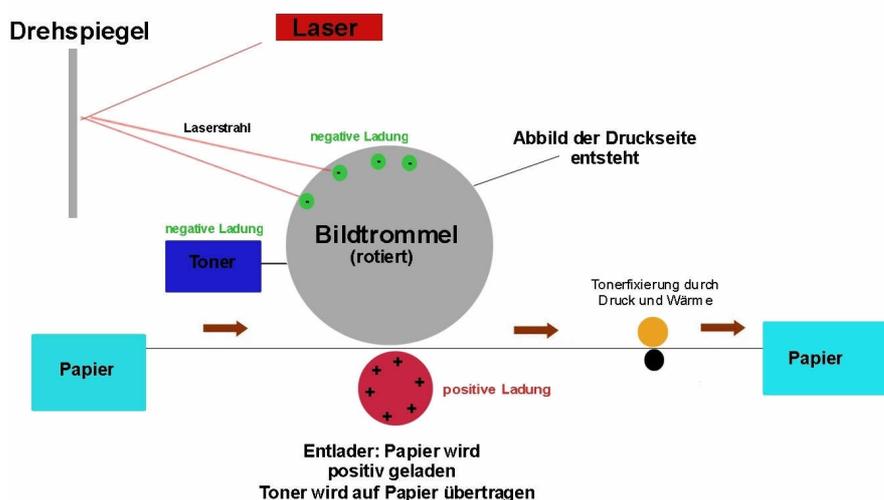
**Abb. 1:** Wege des Zugangs von Nanopartikel in den Körper nach einer Zeichnung von J. Harkema (Oberdörster, et al., 2005)

### 1.2.5 Informationen zur Partikelemission von Laserdruckern

In der Öffentlichkeit und in den Medien wird schon seit längerem eine vermeintliche Gesundheitsgefährdung von Laserdruckern und Fotokopierern diskutiert, wissenschaftlich belegt und somit eindeutig geklärt werden konnte dies aber bisher nicht. Laserdrucker und Kopierer setzen ein Gemisch aus flüchtigen (Volatile Organic Compounds, VOC) und schwerflüchtigen (Semi Volatile Organic Compounds, SVOC) organischen Verbindungen frei. VOC sind organische, kohlenstoffhaltige Stoffe, die aufgrund ihres niedrigen Siedepunktes sehr schnell verdampfen bzw. die schon bei niedrigen Temperaturen (Raumtemperatur) als Gas vorliegen. Zusätzlich werden von diesen Geräten Ozon, Staubpartikel und eben auch Partikel im ultrafeinen Bereich  $< 100$  nm emittiert (Bake and Moriske, 2006). Diese Emissionen können aus verschiedenen Quellen stammen.

Abbildung 2 zeigt den Aufbau eines Laserdruckers. Die Bildtrommel, eine im Betrieb rotierende Walze, ist mit einer Beschichtung versehen, welche zu Beginn des Druckprozesses elektrostatisch aufgeladen wird. Bei diesem Prozess kann Ozon entstehen. Unter der Lichteinwirkung (Spiegelsystem unter Verwendung von Laserlicht) beim "Kopieren" der Schriftvorlage verringert sich die elektrische Ladung der Trommel, und ein Abbild der Druckseite entsteht. Das elektrisch geladene Tonerpulver wird an den weniger geladenen Stellen angezogen. Elektrostatisch aufgeladenes Papier wird an der Trommel vorbeigeführt und zieht den auf der Trommel haftenden Toner an. Das Papier wird durch eine Fixierwalze gezogen, durch Druck und Hitze kommt es zur Fixierung. Der Toner, also die Druckfarbe,

besteht aus Harzpartikeln, Farbpigmenten und magnetisierbaren Metalloxiden, sowie Trennmittel. Aber auch das zum Druck verwendete Papier und die Materialien des Gerätes können Quellen der Partikelemissionen sein.



*Abb. 2: Arbeitsweise eines Laserdruckers (www.wikipedia.org)*

In den vergangenen Jahren meldeten sich immer mehr Büroangestellte zu Wort, dass eine Exposition gegenüber Tonerstäuben zu gesundheitlichen Problemen geführt habe, und die Interessensgemeinschaft Tonergeschädigter (ITG e.V.) meldet aktuell über 2.000 Fälle mit dem "Verdacht auf Tonerschädigung" ([www.krank-durch-toner.de](http://www.krank-durch-toner.de)). Evidente Belege durch Studien für Schäden im Bereich der Lungenfunktion wurden bisher nicht gefunden, Langzeitwirkungen sind noch nicht untersucht. Da insgesamt die Datenlage zur Beurteilung eines gesundheitlichen Risikos unzureichend ist, auch aufgrund der fehlenden Kenntnis über die physikalische und chemische Identität der erzeugten Partikel, haben die Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, das Bundesinstitut für Risikobewertung sowie das Umweltbundesamt aktuell einige Studien in Auftrag gegeben.

### 1.3 Ziel und Fragestellung der Arbeit

Vor dem Hintergrund zu diesem weitläufigen Thema wurden in der vorliegenden Arbeit zwei Aspekte bearbeitet:

#### **Teil A**

Dieser Teil der Arbeit bestand in der Messung der Nanopartikelkonzentrationen in der Luft bei alltäglichen Routine-Tätigkeiten. Zusätzlich wurden Messungen an Arbeitsplätzen der Nanopartikelproduktion und -verarbeitung vorgenommen. Dieser Teil diente

- der Untersuchung verschiedener Innenraumquellen
- dem Vergleich der Exposition durch alltägliche Innenraumquellen mit der Exposition durch die industrielle Nanopartikelherstellung am Arbeitsplatz
- der Charakterisierung und Beschreibung der Konzentrationen hinsichtlich Anzahl und Größe der Partikel sowie Dauer der Expositionen
- im Falle der Untersuchung des Laserdruckers zusätzlich als Vorbereitung und Hinführung auf den geplanten zweiten Teil der Arbeit.

#### **Teil B**

Der zweite Teil der Arbeit behandelte die Aufgabe, einen optimalen Studienaufbau und -ablauf auszuarbeiten, der es ermöglicht, unter kontrollierten Bedingungen Probanden Nanopartikeln auszusetzen. Dies sollte als Vorbereitung für eine zu einem späteren Zeitpunkt geplante Studie dienen, die die akuten Auswirkungen auf die Gesundheit untersuchen soll. Die Nanopartikelquelle hierfür sollte ein Laserdrucker sein. Die Anwendung und Erprobung im Kleinen mit fünf Probanden, wie es in der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurde, hatte zum Ziel,

- die Machbarkeit und logistische Durchführung eines solchen Versuchsaufbaus zu testen
- Lücken in der Fragestellung aufzuzeigen, fehlende Parameter deutlich zu machen, die Anzahl der nötigen Probanden einschätzen zu können, zu Ideen des Studiendesigns anzuregen
- die Reproduzierbarkeit und Validität der Ergebnisse feststellen zu können
- die Tendenz der akuten gesundheitlichen Auswirkungen auf die Lungenfunktion zu erkennen
- insgesamt die Planung und Effektivität einer großen Studie zu erleichtern.

## 1.4 Stand der Forschung

### 1.4.1 Studien zu Partikelmessungen in Innenräumen

In zahlreichen Studien konnten als Hauptquellen für Partikel mit einem Durchmesser unter  $0,1\ \mu\text{m}$  in Innenräumen das Rauchen und Aktivitäten, die mit Verbrennungsprozessen und thermischen Belastungen verbunden sind, ermittelt werden. Hierbei wurden vor allem Küchenaktivitäten wie Kochen, Braten, Rösten und Backen eruiert (Dennekamp, et al., 2001; Morawska and Zhang, 2002; Wallace and Howard-Reed, 2002). Sobald diese Quellen im Innenraum aktiv sind, übersteigen die Partikelkonzentrationen bei Weitem die durch Infiltration von außen verursachten Konzentrationen (Wallace, 2000). Nur wenn keine der vorrangigen Innenraumquellen aktiv sind, ist der bestimmende Faktor für die Konzentrationen von ultrafeinen Partikeln im Innenraum die Infiltration der Außenluft, vor allem durch Dieselemissionen (Abraham, et al., 2002; Wallace and Howard-Reed, 2002). Die größeren Feinstaubpartikel mit Durchmessern von  $0,7$  bis  $10\ \mu\text{m}$  werden hauptsächlich durch mechanische Prozesse, wie Reinigung, Staubsaugen, Umhergehen verursacht (Link B., et al., 2004; Long, et al., 2000; Wallace, 2000). Bei Wallace wird die direkte Staubaufwirbelung bzw. die Feinstaubfreisetzung durch die Untersuchungsperson selbst angesehen und als "personal cloud" bezeichnet.

Umfangreiche Studien zu Partikelmessungen in Innenräumen lieferten Wallace und Mitarbeiter (Wallace and Howard-Reed, 2002). Über 18 Monate lang führten sie innerhalb und außerhalb eines bewohnten Hauses in Virginia (USA) kontinuierliche Messungen der Partikelanzahl durch. Als Hauptinnenraumquelle für Ultrafeinstaub identifizierten sie Küchenaktivitäten und für gröbere Fraktionen physikalische Bewegung. In einer späteren Studie untersucht er die einzelnen Partikelquellen vor allem im Hinblick auf die Partikelgröße (Wallace, 2006). So ermittelte er, dass das Verbrennen von natürlichem Gas beim Kochen am Gasherd die kleinsten Partikel mit einem Durchmesser von  $10\ \text{nm}$  emittiert. Beim Kochen an elektrischen Öfen entstehen Partikel der Größe von  $30\ \text{nm}$ , beim Brennen von Kerzen liegt die Größenordnung der meisten Partikel bei  $60\ \text{nm}$ , wobei hier auch viele größere Partikel bis zu einer Größe von ca.  $600\ \text{nm}$  Durchmesser emittiert werden. Die höchste Partikelanzahl wurde auch hier beim Kochen erreicht.

Afshari et al. untersuchten in einer Messkammer dreizehn verschiedene Innenraumquellen hinsichtlich der Anzahl der emittierten Partikel (Afshari, et al., 2005). Die untersuchten Quellen waren Rauchen, das Brennen von Kerzen, ein Staubsauger, ein Air Freshener Spray, ein Bügeleisen, ein elektrischer Heizer, ein Elektroherd sowie Gasherd und das Braten von Fleisch. Die höchste Partikelanzahl wurde, wie auch in anderen Studien, beim Brennen einer Kerze emittiert, dicht gefolgt vom elektrischen Heizgerät und Zigarettenrauchen. Bei allen

Untersuchungen beobachteten sie einen sehr schnellen Anstieg der Partikelkonzentration, wohingegen der Abfall auch nach Entfernung der Partikelquelle sehr lange dauerte.

In einer Studie in Kanada wurde ermittelt, welchen Einfluss verschiedene Heizsysteme in Wohnräumen auf die Innenraumpartikelkonzentration haben (Weichenthal, et al., 2007). Es wurden 36 Wohnungen untersucht, die entweder mit Gas, Öl, elektrisch oder mit Holz heizten. Es zeigte sich kein signifikanter Zusammenhang zwischen bestimmten Heizsystemen und der Partikelanzahl. Als Hauptquelle für ultrafeine Partikel erwies sich auch hier das Kochen.

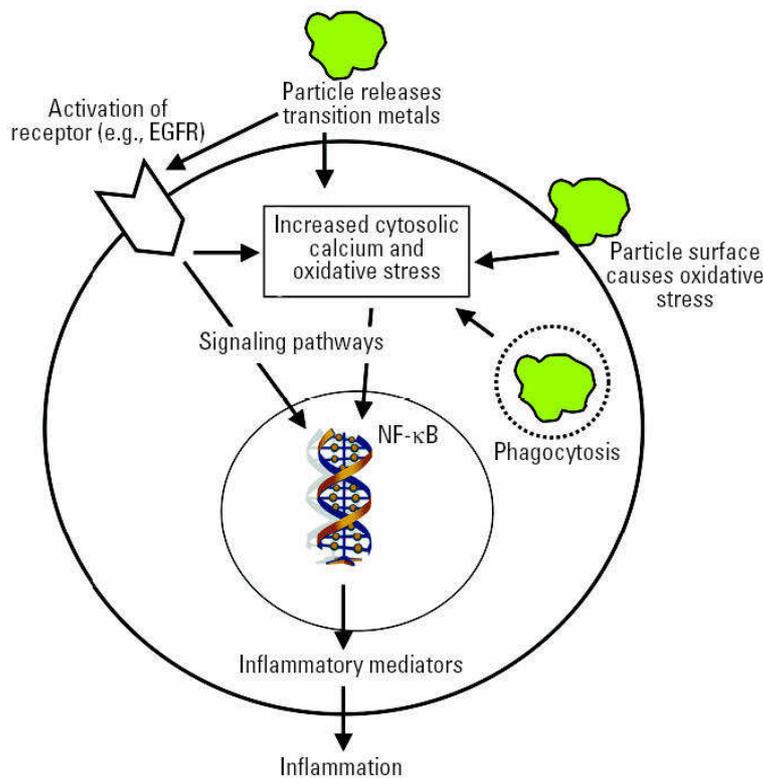
In einer aktuellen Studie untersuchten Wallace und Ott die tägliche Exposition eines Einzelnen. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass Innenraumquellen ultrafeiner Partikel, wie Kochen auf Gas- oder Elektriköfen, Zigaretten, Wäschetrockner, Bügeleisen, Kerzen, und Toaster weitaus mehr zur täglichen Exposition eines Einzelnen beitragen als Quellen von Außen (Wallace and Ott, 2010). Andere Innenraumquellen wie Heizgeräte oder auch Laserdrucker emittieren vergleichsweise geringere Konzentrationen. Auch in Restaurants und in Fahrzeugen ist der Einzelne hohen Konzentrationen ausgesetzt.

#### **1.4.2 Studien zu gesundheitlichen Auswirkungen**

In welchem Ausmaß die Nanopartikel aufgenommen werden und in die Organe übergehen, wird in verschiedenen Studien unterschiedlich aufgezeigt. Während Kreyling et al. und Möller et al. nur eine sehr geringe Aufnahme in die Blutzirkulation und extrapulmonale Organe fanden (Kreyling, et al., 2002; Moller, et al., 2008), zeigen Oberdörster et al. signifikante extrapulmonale Akkumulationen (Oberdorster, et al., 2002). Ursache kann das sehr unterschiedliche Verhalten physikalisch und chemisch verschiedener Nanopartikel sein. Die Auswirkungen in den Organen durch die Akkumulation sowie der genaue Mechanismus der Partikel-Ablagerung und deren Biokinetik im menschlichen Körper sind noch nicht ausreichend untersucht. Dies muss weiterhin ein wichtiger vordringlicher Gegenstand der Forschung sein (Geiser and Kreyling, 2010).

In der Lunge kann es zu Entzündungsprozessen kommen, wenn durch Phagozytose der Partikel durch Makrophagen eine Immunantwort ausgelöst wird. Nanopartikel können jedoch scheinbar aufgrund ihrer Winzigkeit den alveolären Makrophagen entfliehen und sich dann im Interstitium des Lungengewebes ablagern (Brüske-Hohlfeld, et al., 2005; Geiser, et al., 2008). Die Überlastung des Immunsystems führt zu oxidativen Stressreaktionen, welche auf der Bildung von freien Radikalen, auch genannt reaktive Sauerstoffspezies (ROS), basieren und die DNS schädigen können. Zahlreiche Studien an Nagetieren belegen diese groß

angelegte Immunantwort - im Detail gehören hierzu die Aktivierung von T-Zellen und Transkriptionsfaktoren, die Bildung proinflammatorischer Zytokine, Leukozyten-Rekrutierung und die Bildung reaktiver Sauerstoffspezies (Chou, et al., 2008; Muller, et al., 2010; Yang, et al., 2008). Als zytotoxische Wirkung konnte die große Oberfläche der ultrafeinen Partikel im Vergleich zu ihrer Masse als mitverantwortlicher Faktor gezeigt werden (Oberdorster, et al., 1994; Oberdorster, et al., 2000). Je kleiner hierbei die Partikel sind, umso toxischer ist ihre Wirkung, da ihre Oberfläche katalytisch wirksam ist und das umliegende Gewebe durch chemische Aktivitäten geschädigt wird (Valavanidis, et al., 2008). Einen weiteren Grund zur Sorge liefern die Befürchtungen, dass für die in den Organismus aufgenommenen Nanopartikel die Zellmembran keine Barriere darstellt und folglich die Partikel direkten Zugang zu intrazellulären Strukturen wie Proteinen, Organellen und zur DNS haben (Geiser, et al., 2005). Auch ein Vordringen bis in den Zellkern und sogar eine Einlagerung kleinster Nanopartikel (< 2nm) in die DNS ist denkbar (Becker, et al., 2009). Folgende Abbildung zeigt verschiedene Möglichkeiten der zellulären Interaktion von Nanopartikeln, wie es bei Oberdörster et al. vermutet wird.



**Abb. 3:** Entzündung, Genaktivierung und oxidativer Stress können durch verschiedene Wege vermittelt werden: Über den direkten Kontakt der Zelle mit der Partikeloberfläche, durch Aktivierung der zellulären Rezeptoren durch Übergangsmetalle, die von den Nanopartikeln

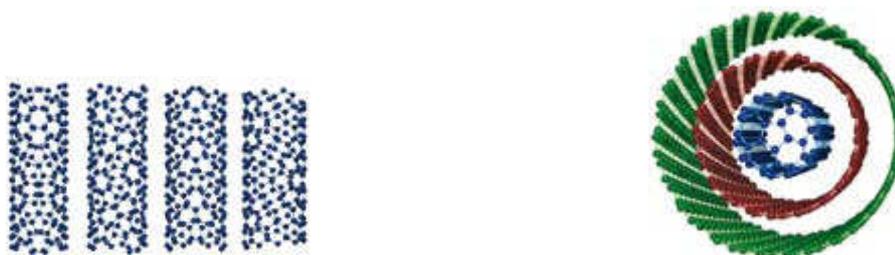
*abgegeben werden, oder durch die intrazelluläre Verteilung der Nanopartikel (Oberdorster, et al., 2005)*

Auch wird angenommen, dass von der Riechschleimhaut aufgenommene Nanopartikel über den Riechnerv zum Gehirn weitertransportiert werden (Oberdorster, et al., 2009; Oberdorster, et al., 2004). Ob jedoch tatsächlich eine Langzeitexposition von ultrafeinen Partikeln neurotoxische Effekte beim Menschen auslösen kann und ob diese Ergebnisse, die bei Nagetieren beobachtet wurden, überhaupt auf den Menschen übertragbar sind, ist nicht ausreichend untersucht.

Anders als in den zahlreichen in-vitro- und in-vivo-Studien an Nagetieren wurden bei Expositions-Studien mit Menschen bisher nur vergleichsweise geringe Auswirkungen beobachtet. Die Veränderungen der Lungenfunktion durch inhalierte Nanopartikel zeigen u.a. Pietropaoli et al. in einer Studie in den USA (Pietropaoli, et al., 2004). Gesunde Probanden und Probanden mit Asthma wurden über ein Mundstück mit unterschiedlich konzentrierter Luft mit Kohlenstoffnanopartikeln exponiert. Dies geschah sowohl in Ruhe als auch unter körperlicher Anstrengung. Es zeigten sich lediglich eine milde Atemwegs-Dysfunktion sowie leichte Beeinträchtigung des alveolären Gas-Austausches, zu sehen an den erniedrigten Werten des mittleren expiratorischen Flusses (MEF) sowie der leicht verminderten CO-Diffusions-Kapazität. Anzeichen für eine Atemwegsentzündung, auf die viele Studien mit Nagetieren hinweisen, wurden nicht gefunden. Als guter Marker für Entzündungsreaktionen der Lunge eignet sich hierfür die Messung des exhalieren NO-Wertes (Dressel, et al., 2008a). Auch in anderen klinischen Studien mit Probanden finden sich nach Nanopartikelexposition nur sehr milde oder gar keine Auswirkungen auf die Lungenfunktion. Dafür konnten hier zum Teil kardiale Veränderungen (Veränderungen der Herzfrequenz und der Repolarisation im EKG) und eine D-Dimer-Erhöhung als Hinweis auf prothrombotische Ereignisse beobachtet werden (Frampton, et al., 2004; Gong, et al., 2008; Samet, et al., 2009).

Chalupa et al. zeigen, dass die Deposition inhalierter ultrafeiner Kohlepartikel in der Lunge umso höher ist, je kleiner die Partikel sind. Unter körperlicher Anstrengung und bei Patienten mit Asthma erhöht sich die Anzahl der abgelagerten Partikel (Chalupa, et al., 2004).

Zahlreiche Studien beschäftigen sich nun seit circa zwei Jahren mit Kohlenstoffnanoröhren (Carbon Nano Tubes), da es, wie bereits erwähnt, Hinweise auf eine Asbest-ähnliche Wirkung gibt. Asbest als Verursacher der Asbestose, welche weiter zum Lungenkrebs und zum Pleuramesotheliom entarten kann, weist eine ähnliche räumliche Struktur auf wie Kohlenstoffnanoröhren. Es werden einwandige und mehrwandige Nanotubes unterschieden.



**Abb. 4:** *SWCNT* - Single Wall Carbon Nano Tube (links); *MWCNT* - Multiple Wall Carbon Nano Tube (rechts) ([www.bmbf.de](http://www.bmbf.de))

Poland und Mitarbeiter beobachteten, dass mehrwandige Nanotubes typische Granulombildungen und Zeichen einer granulomatösen Entzündung hervorrufen, welche der von Asbest ausgelösten Entzündungsreaktion sehr ähnlich sind (Poland, et al., 2008). In ihrer Studie wurden Kohlenstoffnanoröhren direkt in die Bauchhöhle von Mäusen injiziert. Die Bauchhöhle wird von der gleichen mesothelialen Zellschicht ausgekleidet wie die Brusthöhle, welche beim Mesotheliom als Folge der Asbestose betroffen ist. Nicht-röhrenförmige Kohlenstoffnanopartikel, die als Kontrolle getestet wurden, zeigten keine derartige Reaktion. Auch bei einer Studie in Japan wurden nach intraperitonealer Applikation faden- oder stabförmiger Nanotubes die gleichen karzinogenen Mechanismen beobachtet, wie sie bei der Asbestose bekannt sind (Takagi, et al., 2008). In einem aktuellen Review von Pacurari werden die bisher durchgeführten Studien hierzu verglichen, bewertet und zusammengefasst (Pacurari, et al., 2010). In allen Studien wird der Verdacht bestätigt, dass sich Kohlenstoff-Nanoröhren, besonders mehrwandige Nanotubes (MWCNT), ebenso wie Asbest verhalten. Ihr toxisches Verhalten besteht vor allem darin, in den Zellmechanismus einzugreifen und so zu Zelltod und DNS-Schäden zu führen. Ob jedoch beim Menschen durch Inhalation gleiche Auswirkungen möglich sind ist damit nicht geklärt.

Hinsichtlich der Entstehung von oxidativem Stress, Geno- und Zytotoxizität sprechen Forschungsergebnisse dafür, dass einwandige Nanotubes (SWCNT) in ihrer Toxizität mehrwandige Nanotubes und sogar Quartz übertreffen. Auch Zeichen für eine Mitbeteiligung an arteriosklerotischen Prozessen wurden publiziert (Lam, James et al. 2006).

### 1.4.3 Studien zu Druckeremissionen

Bei einer vom Umweltbundesamt in Auftrag gegebenen Studie von Bake und Moriske wurden Messungen beim Betrieb acht verschiedener Drucker durchgeführt, um die Anzahl feiner und ultrafeiner Partikel zu bestimmen. Hier zeigte sich, dass der Betrieb von Laserdruckern zu einer Freisetzung sowohl feiner als auch ultrafeiner Partikel führen kann, wobei die Höhe der Partikelfreisetzung dabei sehr unterschiedlich ist. Je nach Gerätealter und

Gerätehersteller variierten die Ergebnisse (Bake and Moriske, 2006). Zu diesem Ergebnis kommen auch He et al., die in einem Bürogebäude 62 Drucker untersuchten und diese daraufhin in *Nicht-Emitter*, *Niedrig-*, *Mittel-* und *Hohe-Emitter* einteilten. Dies sei abhängig vom Geräte-Typ, von der Alterung der Tonerkartusche und der jeweiligen Tonerbedeckung (He, et al., 2007).

Erkenntnisse jedoch zu den gesundheitlichen Auswirkungen beim Menschen durch Exposition gegenüber den laserdruckerspezifischen Emissionen fehlen nahezu vollständig. Gminski und Mersch-Sundermann stellen in ihrer Übersichtsarbeit alle bisher publizierten In-vitro-Studien in Bakterien- und Zellmodellen sowie In-vivo-Studien an Nagetieren zusammen (Gminski and Mersch-Sundermann, 2006). Die Untersuchungsergebnisse sind insofern schwer auf den Menschen übertragbar, da die Konzentrationen, bei denen Effekte gesehen wurden, um ein Vielfaches über den Konzentrationen liegen, die bei Messungen unter realen humanen Expositionsbedingungen auftreten. Auch betreffen alle bisherigen durchgeführten Tierversuche die direkte Exposition gegenüber Tonerstäuben, nicht jedoch gegenüber den beim Druckprozess entstehenden komplexen Emissionen aus Stäuben, VOC, SVOC, Gasen oder bisher unbekanntem Stoffen. Zudem gibt es keine Aussagen darüber, wie sich dies bei einer Inhalation auswirkt. Auch stehen sich hier unterschiedliche Ergebnisse gegenüber: Mohr et al. instillierten weiblichen Ratten in wöchentlichen Abständen direkt intratracheal eine Suspension aus 19 verschiedenen alveolengängigen Stäuben, darunter auch Tonerstaub und fanden eine deutlich kanzerogene Wirkung (Mohr, et al., 2006). Dahingegen konnte Morimoto, der Ratten 24 Monate lang Tonerpartikel in hohen Konzentrationen inhalieren ließ, nur kleine reversible Fibroseherde, jedoch keinerlei erhöhte Tumorzinzidenzen feststellen (Morimoto, et al., 2009; Morimoto, et al., 2005).

Um das Gesundheitsrisiko genauer zu ermitteln, wurde auf Veranlassung des Bundesinstituts für Risikobewertung ein Projekt an der Universität Gießen durchgeführt. In dieser Studie werden Messungen der Innenraumluftqualität in verschiedenen Bürogebäuden im Hinblick auf Emissionen von Laserdruckern und Kopierern durchgeführt, sowie das gesundheitliche Befinden der Büromitarbeiter untersucht und miteinbezogen, um mögliche Beziehungen zwischen Emissionen aus Laserdruckern und Kopiergeräten und Gesundheitsstörungen aufzudecken. Auch wurden ausgewählte Tonerstäube und Luftstaubsammlungen mittels elektronenmikroskopischer Untersuchungen analysiert, um Art, Zusammensetzung und mögliche Quellen der feinen und ultrafeinen Partikel in der Büroraumluft zu eruieren (Mersch-Sundermann, 2008). Weitere klinische Studien mit kontrollierter humaner Exposition sollen folgen. Das BfR sieht jedoch primär Bedarf an der Aufklärung der

physikalischen und chemischen Identität der Partikel und der genauen Partikelquellen (Bundesinstitut für Risikobewertung, 2008).

## **2 Studienteil A – Charakterisierung verschiedener Emissionsquellen von Nanopartikeln in Innenräumen und am Arbeitsplatz**

### **2.1 Material und Methoden**

#### **2.1.1 Auswahl der untersuchten Objekte**

Bei der Auswahl der untersuchten Objekte spielte vor allem das Kriterium der Vielseitigkeit eine Rolle: Es sollten Messungen in ganz unterschiedlichen Bereichen vorgenommen werden, um einen Einblick zu bekommen, wo und bei welchen Tätigkeiten ultrafeine Partikel erzeugt werden und in welcher Größenordnung diese Emissionen liegen, um so untereinander vergleichen zu können.

Die Messungen verfolgten das Ziel, die Höhe und Dauer der Emissionen

- beim Betrieb elektrischer Haushaltsgeräte,
- beim Auftragen und Versprühen ähnlicher Produkte mit und ohne Nanopartikel-Bezeichnung und
- bei nachgestellten Arbeitstätigkeiten der professionellen Nanopartikel-Herstellung zu bestimmen.

##### **2.1.1.1 Elektronische Geräte: Drucker, Fön, Mikrowelle, Staubsauger**

Die Wahl auf die Geräte Mikrowelle und Staubsauger fiel, nachdem in einigen Vorversuchen diese beiden Geräte als offensichtlich bedeutende Expositions-Quellen "entdeckt" wurden. Der Heißluftfön sowie der Laserdrucker sollten als bekannte verlässliche Nanopartikel-Quellen auf die Höhe ihrer Emissionen bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen getestet werden, z.B. verschiedene Wärmestufen, unterschiedlich lange Zeiten der Inbetriebnahme, veränderter räumlicher Abstand der Nanopartikel-Quelle zum Messgerät. Der Laserdrucker diente im Hinblick auf die geplante Probanden-Studie (Untersuchung der Lungenfunktion nach laserdrucker-spezifischer Nanopartikel-Exposition) als Vortest, um für den späteren Versuch das exakte Emissions-Verhalten des Druckers zu kennen. So konnten die Rahmenbedingungen (nötige Dauer des Druckbetriebes, Aufenthaltsdauer der Probanden in der Klimakammer, etc.) und nötigen Vorkehrungen leichter eingeschätzt und getroffen werden. Die Partikel-Konzentration in der Luft wurde während der Inbetriebnahme folgender elektronischer Geräte gemessen (siehe Tabelle 1):

**Tab.1:** Bezeichnung der elektronischen Geräte, deren Partikelaustritt gemessen wurde

Messung:	Bezeichnung des elektronischen Gerätes:
Laserdrucker	Drucker HP Laser Jet 2430tn
Heißluftfön	Heißluftfön Typ 298 "Hanns", Stromversorgung: 230 V ~ 50 Hz, 1500 W, Stufe 1: 300 Grad, Stufe 2: 500 Grad
Mikrowelle	Mikrowelle mit Grill "micromaxx", Modell MM 10048, Stromversorgung: 230 V ~ 50 Hz, Mikrowellenfrequenz: 2450 MHz
Staubsauger	Staubsauger Modell FIF KS 1204, Netzspannung: 230 V ~ 50 Hz, Maximalleistung: 1400 W

### 2.1.1.2 Produkte mit und ohne Nanopartikel-Bezeichnung

Unter wechselnden Versuchsbedingungen wurden verschiedenen Produkte, die vom Hersteller mit der Aufschrift "Nano" versehen sind und so für die Vorzüge ihres Produktes mithilfe der darin enthaltenen Nanopartikel werben, auf deren Partikel-Austritt bei Benutzung getestet. Es handelte sich hierbei um Imprägnier-, Versiegelungs- und Reinigungssprays. Im ersten Messversuch wurden fünf verschiedene Nanoprodukte unter kontrollierten Bedingungen in einem Labor-Abzug getestet. Daraufhin wurden drei dieser fünf Produkte, welche in der ersten Messung die auffälligsten Konzentrationserhöhungen gezeigt hatten, in einem zweiten Messversuch nochmals untersucht, diesmal unter nachgestellten realitätsnahen Bedingungen. In einer dritten Messung wurden Imprägniersprays derselben Hersteller-Marke mit und ohne Nanopartikel-Bezeichnung, diesmal wieder im Labor-Abzug, getestet.

- **"Nanoprodukte 1 im Labor-Abzug"**: Sprühen verschiedener Nanosprays unter kontrollierten Bedingungen im Labor-Abzug



Produkt 1	"NANO-Schmutz-Blocker", Firma Deichmann, Sprühdose
Produkt 2	"Polster-Versiegelung NanoTec", Firma Nigrin, Sprühdose
Produkt 3	Dauer-Imprägnierer NanoTec", Firma Erdal, Sprühdose
Produkt 4	"Textil- und Verdeck-Imprägnierer", Firma Caramba, Sprühdose
Produkt 5	"Fresh Shower biff", Firma Henkel, Sprühplastikflasche

*Abb. 5: Foto und genaue Bezeichnung der Produkte, bei deren Verwendung die Partikelkonzentration in der Luft gemessen wurde*

- **"Nanoprodukte 2 realitätsnah"**: Sprühen verschiedener Nanosprays (nach "Messung 1" ausgewählt) unter nachgestellten realen Anwendungsbedingungen



Produkt 1	"NANO-Schmutz-Blocker", Firma Deichmann, Sprühdose
Produkt 3	Dauer-Imprägnierer NanoTec", Firma Erdal, Sprühdose
Produkt 4	"Textil- und Verdeck-Imprägnierer", Firma Caramba, Sprühdose

*Abb. 6: Foto und genaue Bezeichnung der Produkte, bei deren Verwendung die Partikelkonzentration in der Luft gemessen wurde (dieselben Produkte behalten die Nummerierung der Messung Nanoprodukte 1, damit es nicht zu einer Verwechslung kommt)*

- **"Nanoprodukte 3 - Imprägniersprays"**: Sprühen verschiedener Imprägniersprays mit und ohne Nanopartikel-Bezeichnung unter kontrollierten Bedingungen im Labor-Abzug



"Ohne-Nano" 1	"Langzeit Imprägnierer", Firma Imprägnol, Sprühdose
"Ohne-Nano" 2	"Imprägnierer Nubuk Wildleder", Firma Imprägnol, Sprühdose
"Nano" 1	"NANO Imprägnierer", Firma Imprägnol, Sprühdose (enthält laut Aufschrift Nanopartikel)

*Abb. 7: Foto und genaue Bezeichnung der Produkte, bei deren Verwendung die Partikelkonzentration in der Luft gemessen wurde*

### 2.1.1.3 Exposition am Arbeitsplatz

Die Messung am Arbeitsplatz erfolgte in einer Münchner Firma der Nanopartikelherstellung und –weiterverarbeitung und in einem Labor der Münchner Ludwig-Maximilians-Universität. Es wurden typische Arbeitsvorgänge durch Mitarbeiter nachgestellt und währenddessen die Partikelkonzentration in der Luft gemessen.

- **"Arbeitsplatz 1 (Firma)"**: Die Messung erfolgte in den Laborräumen der Firma während folgender Situationen: Verreiben einer Partikel-Mischung in einer Reibschale, Schütteln und anschließendes Öffnen von Behältern, die nanoskaliges Pulver beinhalten. Außerdem wurde die Umgebungsluft von mit Nanomaterial beschichteten Blechen gemessen.

- **"Arbeitsplatz 2 (LMU-Labor)"**: Die Messung der Konzentration ultrafeiner Partikel erfolgte während der Herstellung von SWCNTs (single wall carbon nanotubes), speziell beim Öffnen der Apparatur in einem Labor der LMU.

## 2.1.2 Eingesetzte Messgeräte und deren Messprinzip

Das Hauptinteresse dieser Arbeit galt der Bestimmung der Konzentration an ultrafeinen Partikeln. Um aber ein möglichst breites Spektrum der Partikelbelastung in der Luft zu erfassen, wurde bei einigen Versuchen zusätzlich zu den Kondensationspartikelzählern, welche Partikel im nanoskaligen Bereich erfassen, auch ein optisches Messgerät eingesetzt, das die größeren Feinstaub-Partikel im Mikrometer-Bereich zählt.

### Optisches Messgerät

Für die Messung der Partikelkonzentrationen [P/L] der Teilchengröße von 0,30 µm bis >20 µm wurde ein tragbares Laserstaubmessgerät der Firma Grimm, Modell 1.108 verwendet. Die Partikelkonzentrationen wurden in folgenden 15 Größenklassen unterschiedlicher Durchmesser ermittelt: 0,3- 0,4- 0,65- 0,8- 1,0- 1,6- 2,0- 3,0- 4,0- 5,0- 7,5- 10,0- 15,0- 20,0, >20 µm. Das Messintervall betrug je nach Versuch 6 Sekunden oder 1 Minute. Die Funktionsweise erfolgt nach dem 90° Streulichtprinzip der Aerosolspektrometer: Die Probenluft mit den unterschiedlich großen Partikeln wird konstant von einer Pumpe durch einen flachen Lichtstrahl gesaugt, der von einer fokussierten Laserdiode erzeugt wird. Jedes entstandene Streulichtsignal, das diesen Laserstrahl passiert, wird von einer Photodiode in einem 90° Winkel erfasst. Dieser Impuls wird nun analysiert und charakterisiert und dann in verschiedene Größenbereiche klassifiziert, gezählt und auf dem Display angezeigt. Bei den in dieser Arbeit vorgenommenen Messungen wurden die Konzentrationen als *Einzelpartikelzählung* in Partikel pro Liter [P/L] erfasst. Hierbei werden bis zu 500.000 oder 2.000.000 Partikel pro Liter ohne Veränderung des Größenbereichs auf dem Display angezeigt ([www.grimm-aerosol.de](http://www.grimm-aerosol.de)).

### Partikelzähler nach dem Kondensationsprinzip

Auch den sogenannten Kondensationspartikelzählern (CPC, Condensation Particle Counter) liegt das Messprinzip der Streulichtmessung zugrunde. Aufgrund der physikalischen Beschaffenheit von Licht können Partikel mit einem Durchmesser < 0,3 µm (entspricht < 300 nm) jedoch nicht mehr optisch erfasst werden. Deshalb werden die kleineren Partikel durch eine mit 1-Butanol gesättigte Kondensationskammer geleitet. Durch die Anlagerung der Partikel an Butanol entstehen größere kondensierte Aerosole, welche dann in einer Optik durch eine Streuung von Laserlicht (nach dem oben genannten Prinzip) erfasst werden können. Somit lassen sich Partikel ab einem Durchmesser von 3 nm nachweisen. Wird zusätzlich ein DMA (Differential Mobility Analyser) vorgeschaltet, welcher die Partikel selektiv nach ihrer Größe sortiert, so entsteht ein SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer).

Dadurch wird eine zusätzliche Differenzierung der Nanopartikel in vorgegebene Größenklassen ermöglicht (www.tsi.com).

**Tab. 2: Übersicht der Messgeräte**

Abbildung der Messgeräte:	Beschreibung der Messgeräte:
	<p><b>Grimm 1.180:</b> Optisches Staubmessgerät, erfasst Partikel der Größe von 0,30 µm bis &gt; 20 µm, 15 Kanäle, Messintervall 6 Sekunden oder 1 Minute, Werte in Partikel pro Liter [P/L]</p>
	<p><b>TSI 3007:</b> Mobiles tragbares CPC, erfasst Partikel der Größe &gt; 10 nm, Messintervall 5 Sekunden, Werte in Partikel pro Kubikzentimeter [P/cm<sup>3</sup>]</p>
	<p><b>TSI 3025A:</b> Stationäres CPC, erfasst Partikel der Größe &gt; 3 nm, Messintervall 5 Sekunden, Werte in Partikel pro Kubikzentimeter [P/cm<sup>3</sup>], maximaler Messwert: 100.000 P/cm<sup>3</sup></p>
	<p><b>TSI 3034:</b> SMPS: Stationäres CPC plus DMA, erfasst Partikel der Größe von 10 nm bis 487 nm in 54 Kanälen, Messintervall 3 Minuten, Werte in Partikel pro Kubikzentimeter [P/cm<sup>3</sup>]</p>

Je nach Messung wurden unterschiedlich viele der genannten Messgeräte eingesetzt. Bei den auswärtigen Messungen im Labor der LMU und in der Firma der Nanopartikelherstellung

wurden aufgrund der schwierigen Transportmöglichkeiten nur die beiden kleinen tragbaren Messgeräte Grimm 1.180 und TSI 3007 verwendet. Die Messung der Drucker-Emissionen in der Klimakammer wurde mit den drei Geräten Grimm 1.180, TSI 3007 und TSI 3025A vorgenommen, da für die geplante Probanden-Studie vor allem eine konstante Nanopartikelkonzentration von Bedeutung war und die Größenverteilung der Partikel hierbei keine Rolle spielte. Anders bei der Messung des Nanopartikel-Ausstoßes durch den Heißluftfön, bei der die Geräte TSI 3025A und TSI 3034 verwendet wurden, da speziell die Größenverteilung der Nanopartikel interessierte. Bei allen sonstigen vorgenommenen Messungen wurden alle vier Messgeräte gemeinsam benutzt.

### **2.1.3 Messorte, Messzeit**

Die Auswahl der Messorte ergab sich aus der jeweiligen Fragestellung und Zielsetzung und daraus, welche Rahmenbedingungen hierfür geschaffen werden sollten: Die elektronischen Geräte Heißluftfön, Mikrowelle und Staubsauger sollten ohne künstlich geschaffenes Versuchsumfeld möglichst alltagsnah auf ihre Nanopartikel-Emissionen hin untersucht werden. Hierfür wurden verschiedene Arbeitsräume im Institut für Arbeits- und Umweltmedizin der LMU gewählt, ohne dass darin besondere Vorkehrungen getroffen wurden. Die Räume hatten Fenster und Türen, waren aber keinen außergewöhnlichen Nanopartikel- oder Feinstaub-Belastungen, z.B. durch die Außenluft oder durch bestimmte Arbeitstätigkeiten, ausgesetzt.

Ebenso sollten die Messungen bei der Herstellung und Weiterverarbeitung von Nanopartikeln so authentisch wie möglich die Partikelkonzentrationen, die dabei im Arbeitsumfeld entstehen und denen die Mitarbeiter ausgesetzt sind, wiedergeben und fanden deshalb direkt vor Ort am Arbeitsplatz in der Firma bzw. im Labor statt.

Die Nanosprays bzw. "Nicht-Nanosprays" wurden in unterschiedlichen Messungen entweder unter nachgestellten realen Bedingungen frei im Raum angewandt bzw. auf dafür vorgesehene Textilien gesprüht, oder aber unter kontrollierten Bedingungen im Labor-Abzug getestet. So konnten die Produkte später untereinander in Relation gesetzt werden. Auch diese Messungen fanden in Räumen des Instituts für Arbeits- und Umweltmedizin der LMU statt.

Die Partikel-Konzentration bei Betrieb des Laserdruckers hingegen wurde unter kontrollierten Bedingungen in einer speziellen Klimakammer gemessen. Dies geschah als Vorbereitung auf die bereits erwähnte geplante Studie, für deren Aussagekraft es wichtig ist, dass Störfaktoren vermieden werden und ein immer gleicher Ausgangswert der Partikelkonzentration gegeben

ist. Dies konnte mithilfe einer Klimaanlage in der Kammer gewährleistet werden, auch ließen sich Raumtemperatur und Luftfeuchtigkeit genau einstellen.

Die Mehrzahl der Messungen fand im Zeitraum Juni/ Juli 2008 statt, einzelne Versuche wurden im April 2009 und September 2009 vorgenommen. Die Messdauer betrug je nach Versuch meist zwischen ca. 40 bis 70 Minuten, lediglich die Laserdrucker-Messung dauerte drei Stunden.

### **2.1.4 Vorgehensweise der Messungen: Messaufbau und Arbeitsvorgang**

Mithilfe von Protokollen, Skizzen und Fotos wurden alle räumlichen und zeitlichen Gegebenheiten während der jeweiligen Messungen erfasst. Die Fotos und Skizzen sollten die Anordnung des Messaufbaus, die genauen Abstände der Ansaugköpfe der Messgeräte zu den Partikelquellen sowie die Messvorgänge veranschaulichen. Die zeitlichen Protokollierungen dokumentierten alle wichtigen Gegebenheiten, die während der Messvorgänge stattfanden: Start und Ende der Messungen, Start und Ende der für die Messung notwendigen Tätigkeiten (Inbetriebnahme der Geräte, Sprühen aus der Spraydose, etc.), Lüften bzw. Öffnen und Schließen von Fenster oder Türen, als auch das Eintreten unbeabsichtigter Situationen, z.B. Papierstau im Druckgerät.

Zu Beginn der Messungen wurde jeweils ein speziell zu den Messgeräten zugehöriger Schlauch mit den Ansaugköpfen der TSI-Messgeräte verbunden. Diese beweglichen Schläuche konnten so in die gewünschte Position zu den Partikelquellen gebracht werden.

#### **2.1.4.1 Messaufbau und Arbeitsvorgang bei den Messungen der elektronischen Geräte**

##### ***2.1.4.1.1 Messung des Laserdruckers***

Messaufbau: Die Messgeräte und zugehörigen Computer sowie der Drucker wurden in der Klimakammer auf Tischen aufgestellt. Die mit den Ansaugköpfen der TSI-Geräte verbundenen Schläuche wurden nacheinander an drei unterschiedlichen Positionen im Raum befestigt: Bei Position 1 wurden die Schläuche ca. 0,5 m vom Drucker entfernt an der Wand befestigt, bei Position 2 wurden sie an der Decke in der Mitte des Raumes ca. 1,5 m vom Drucker entfernt positioniert und bei Position 3 an der gegenüberliegenden Wand des Raumes in ca. 3,0 m Entfernung. Das Grimm-Gerät wurde neben dem Drucker aufgestellt und blieb dort während des gesamten Versuches.



**Abb. 8:** Messaufbau in der Klimakammer bei Betrieb des Laserdruckers

Arbeitsvorgang: Es wurde nacheinander an den drei oben geschilderten Positionen jeweils eine unterschiedliche Anzahl Papierblätter bedruckt. An der ersten Position wurden 259 Seiten ausgedruckt, an der zweiten Position zunächst 160 Seiten, nach einer kurzen Unterbrechung 70 Seiten und wiederum nach kurzer Unterbrechung (wegen Papier-Stau) 96 Seiten. An der dritten Position wurden nochmals 259 Seiten bedruckt und zuletzt wieder an erster Position 60 Seiten. Ein Druckvorgang von 259 Seiten dauerte 12 Minuten. Kurz nach den einzelnen Druckvorgängen wurde für je 10 bis 20 Minuten die Klimaanlage angestellt, die auf eine Raumtemperatur von 26° C eingestellt war.

#### **2.1.4.1.2 Messung des Heißluftföns**

Messaufbau: Die beiden Messgeräte wurden vor bzw. auf einem Arbeitstisch aufgestellt. Die beiden mit den Ansaugköpfen der Geräte verbundenen Schläuche wurden an einer Vorrichtung in den Raum zeigend befestigt, wie auf Abbildung 9 zu sehen ist.

Arbeitsvorgang: Der Arbeitsvorgang geht ebenfalls aus Abbildung 9 hervor: Aus ca. 1,5 m Entfernung wurde in Richtung der Schlauchöffnungen jeweils drei Minuten lang in den Raum gefönt. Beim ersten Versuch wurde der Fön auf Stufe 2 gestellt (entspricht 500 Grad), beim zweiten Versuch auf Stufe 1 (entspricht 300 Grad). Danach wurde der Raum gelüftet, um das Absinken der Partikelkonzentrationen zu beschleunigen.



*Abb. 9: Messaufbau und Arbeitsvorgang bei Betrieb des Heißluftföns*

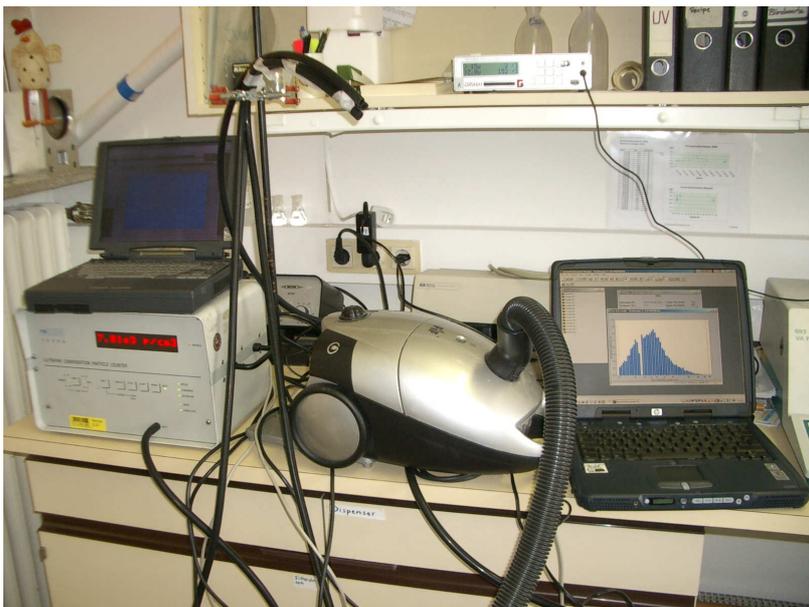
#### **2.1.4.1.3 Messung der Mikrowelle**

Messaufbau: Die Messgeräte wurden um die Mikrowelle herum auf einem Schreibtisch angeordnet. Die drei mit den Ansaugköpfen der Messgeräte verbundenen Schläuche wurden über die Mikrowelle gelegt, so dass sich die Schlauchöffnungen in ca. 20 cm Abstand vor der Mikrowellentür befanden. Das Grimm-Gerät wurde auf dem Schreibtisch direkt vor der Mikrowellentür platziert.

Arbeitsvorgang: Die Mikrowelle wurde fünfmal für jeweils 5 Minuten eingeschaltet. Das Gerät war bei vier Versuchen leer, nur beim zweiten Test befand sich eine Tasse mit Leitungswasser darin. Bei den ersten drei Versuchen war das Gerät auf Stufe "Medium High" (dies entspricht einer Leistung von 77%), bei den letzten beiden auf Stufe "High" (entspricht einer Leistung von 100%) gestellt. Um nach einem Konzentrationsanstieg ein schnelleres Absinken auf den Ausgangswert zu bewirken, wurde der Raum danach gelüftet, indem das Fenster gekippt und die Türe geöffnet wurde.

#### **2.1.4.1.4 Messung des Staubsaugers**

Messaufbau: Die Messgeräte wurden auf bzw. neben einem Arbeitstisch aufgestellt. Die drei mit den Ansaugköpfen der der TSI- Geräte verbundenen Schläuche wurden an einer Vorrichtung in den Raum zeigend befestigt, wie auf Abbildung 10 zu sehen ist. Das Grimm-Gerät wurde etwas erhöht in Nähe der Schlauchöffnungen aufgestellt.



**Abb. 10:** Messaufbau bei Betrieb des Staubsaugers

Arbeitsvorgang: Der Staubsauger wurde insgesamt fünfmal für je 3 Minuten angestellt. Bei den ersten beiden Versuchen stand der Staubsauger auf dem Boden, ca. 1,5 m von den Ansaugöffnungen der Schläuche entfernt; bei den weiteren drei Versuchen stand das Gerät auf dem Arbeitstisch, ca. 0,3 m von den Schlauchöffnungen entfernt, wie auf Abbildung 10 zu sehen ist. Beim zweiten und fünften Versuch wurde der Ansaugschlauch des Staubsaugers verschlossen.

#### **2.1.4.2 Messaufbau und Arbeitsvorgang bei den Messungen verschiedener Sprays mit und ohne Nanopartikel-Bezeichnung**

##### **2.1.4.2.1 Messung der Nanoprodukte 1 im Labor-Abzug**

Messaufbau: Der Messaufbau ist auf den Abbildungen 11a und b ersichtlich: Die mit den Ansaugköpfen der drei TSI-Geräte, welche außerhalb des Abzugs standen, verbundenen Schläuche wurden im Abzug ca. 40 cm über der Arbeitsfläche an einer Vorrichtung befestigt. Das Grimm-Gerät wurde etwas erhöht im Abzug aufgestellt.



*Abb. 11a, b: Versuchsaufbau beim Sprühen verschiedener Nanoprodukte im Labor-Abzug*

Arbeitsvorgang: Der Reihe nach wurden die fünf Produkte (siehe **2.1.1.2, Messung 1**) jeweils drei- bis viermal direkt auf die Abzugs-Arbeitsfläche gesprüht und der Abzug danach geschlossen. In zwei Fällen wurde nochmals nachgesprüht, um die Konzentrationen länger aufrecht zu erhalten. Einige Minuten nach jedem Sprühvorgang wurde jeweils gelüftet und/oder der Abzug angestellt, bis die Konzentrationen wieder zu ihrem ungefähren Ausgangswert zurückgekehrt waren. Bei einem weiteren Sprühdurchgang mit nur denjenigen Produkten, die beim ersten Mal erhöhte Nanopartikel-Konzentrationen gezeigt hatten, wurde im Abzug auf eine aufrecht stehende Polypropylenplatte mit glatter Oberfläche gesprüht (s. Abb. 11b), um eine längere Exposition durch das Abwärts-Rinnen der Sprühflüssigkeit zu ermöglichen.

#### **2.1.4.2.2 Messung der Nanoprodukte 2 unter realitätsnahen Bedingungen**

Messaufbau: Der Messaufbau ist auf Abbildung 12a ersichtlich: Ein auf dem Boden stehender kleiner Hocker diente als Arbeits- bzw. Sprühfläche. Die jeweils mit den Ansaugköpfen der drei TSI-Geräte verbundenen Schläuche wurden ca. 80 cm über dem Hocker an einer Vorrichtung befestigt. Die drei TSI-Geräte sowie das Grimm-Gerät standen auf bzw. neben dem Schreibtisch.



*Abb. 12a, b: Versuchsaufbau beim Sprühen verschiedener Nanoprodukte unter realitätsnahen Bedingungen*

Arbeitsvorgang: Der Reihe nach wurden die drei Produkte (siehe **2.1.1.2, Messung 2**) auf unterschiedliche jeweils für das Produkt vorgesehene Textilien gesprüht. Der Nano-Schmutz-Blocker (Produkt 1) wurde zweimal auf eine Stoff-Umhängetasche gesprüht. Mit dem Dauer-Imprägnierer (Produkt 3) wurde eine Regenjacke ganzflächig eingesprüht (siebenmaliges Sprühen), der Textil- und Verdeck-Imprägnierer (Produkt 4) wurde zweimal auf eine Laptop-Tasche gesprüht (s. Abbildung 12 b). Nach den Sprühvorgängen wurden zunächst Fenster und Türen im Raum geschlossen gehalten und abgewartet, um das Absinken der Konzentrationen nicht durch Lüften zu beschleunigen, um möglichst unverfälschte Ergebnisse zu erlangen. Erst nach 10 bis 20 Minuten wurde gelüftet.

#### ***2.1.4.2.3 Messung der Nanoprodukte 3 - Imprägniersprays mit und ohne Nanopartikel-Bezeichnung im Labor-Abzug***

Messaufbau: Der Messaufbau ist mit dem Aufbau der Messung 1 im Labor-Abzug identisch und auf Abbildung 11a ersichtlich: Die mit den Ansaugköpfen der drei TSI-Geräte, welche außerhalb des Abzugs standen, verbundenen Schläuche wurden im Abzug ca. 40 cm über der Arbeitsfläche an einer Vorrichtung befestigt. Das Grimm-Gerät wurde etwas erhöht im Abzug aufgestellt.

Arbeitsvorgang: Der Reihe nach wurden die Produkte (siehe **2.1.1.2, Messung 3**) jeweils zwei- bis dreimal direkt auf die Abzugs-Arbeitsfläche gesprüht und der Abzug danach

geschlossen. Nach den Sprühvorgängen wurde jeweils abgewartet, bis die gestiegenen Konzentrationen zu ihren Ausgangswerten zurückgekehrt waren, ohne dies durch Lüften oder Abzug zu beschleunigen.

### **2.1.4.3 Messaufbau und Arbeitsvorgang bei den Messungen am Arbeitsplatz**

#### **2.1.4.3.1 Messung in der Firma der Nanopartikelherstellung und -weiterverarbeitung**

Messaufbau: Die beiden Messgeräte wurden an den jeweiligen Messorten in den Arbeitsräumen der Firma übereinander gestellt, das Grimm-Messgerät unter dem TSI-Messgerät. Es wurde ein kleiner Sockel untergestellt, um die Ansaug-Messköpfe der Messgeräte auf gleiche Höhe mit der Nanopartikel-Quelle zu bringen.

Arbeitsvorgang: An vier verschiedenen Messorten in der Firma wurden jeweils unterschiedliche Gegebenheiten gemessen bzw. Tätigkeiten im Bereich der Nanopartikelherstellung und –weiterverarbeitung nachgestellt und gemessen:

*Messort 1*: Die Messgeräte wurden neben einer kleinen Waage auf dem Schreibtisch im Labor aufgestellt, der als Arbeitsplatz zum Wiegen und Messen der Nanoprodukte dient.

*Messort 2*: Die Geräte wurden im angrenzenden Labor auf dem Schreibtisch aufgestellt. In ca. 20 cm Abstand von den Ansaugköpfen wurde durch einen Mitarbeiter eine Partikel-Mischung (im  $\mu\text{m}$ -Bereich) in einer Reibschale verrieben.

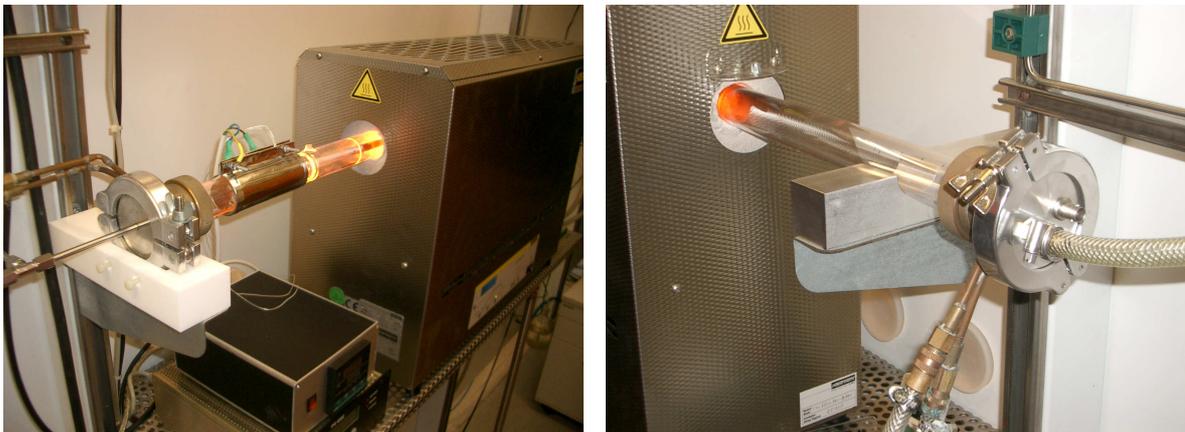
*Messort 3*: Im selben Laborraum wurden die Messgeräte auf einer Anrichte neben einigen mit Nanomaterial beschichteten Blechen aufgestellt.

*Messort 4*: In einem weiteren benachbarten Labor wurden die Geräte wieder auf dem Schreibtisch aufgestellt. Durch einen Mitarbeiter wurden nacheinander fünf verschiedene Flaschen, die nanopartikelhaltiges Pulver enthalten, geschlossen geschüttelt und daraufhin, direkt vor die Ansaugköpfe der Messgeräte hin gerichtet, geöffnet. Am selben Messort wurde ein Staubsauger auf dem Boden für kurze Zeit in Betrieb genommen.

#### **2.1.4.3.2 Messung im Labor der LMU bei der SWCNT-Herstellung**

Messaufbau: Die beiden Messgeräte befanden sich etwa in Einatemhöhe an den jeweiligen Messorten im Abstand von ca. 20 cm von der Emissionsquelle.

Arbeitsvorgang: Nachdem die Apparatur konditioniert war, wurde zuerst der Katalysator (Ferrocen-Pulver) am linken Glasrohr eingebracht. Später wurden die Targets auf der rechten Seite ein- und ausgebracht. Zuletzt wurden noch andere Gasflüsse (Methan bzw. Argon) eingestellt.



*Abb. 13a, b: Apparatur der SWCNT-Herstellung*

### 2.1.5 Auswertung

Nach Beendigung der Messung wurde der Status Datenaufnahme deaktiviert. Die Messgeräte wurden ausgeschaltet und die anfallenden Daten auf dem Gerät gespeichert. Anschließend wurden die Daten auf einen PC übernommen und in Excel konvertiert. Aufgrund der wenigen Messungen war keine statistische Auswertung möglich; eine rein deskriptive Darstellung ist hier sinnvoller.

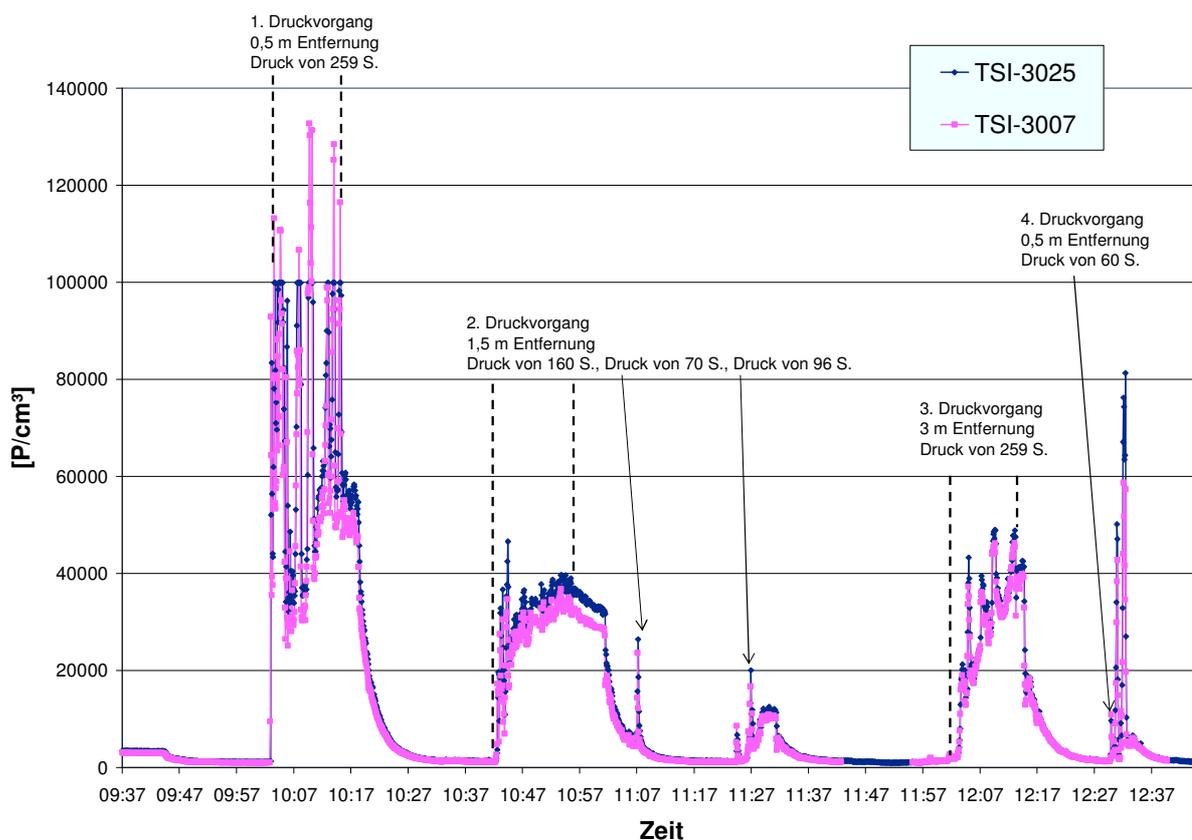
## **2.2 Ergebnisse**

### **2.2.1 Partikelkonzentrationen bei Benutzung verschiedener elektronischer Geräte**

#### **2.2.1.1 Messung des Laserdruckers**

##### Ultrafeine Partikel - TSI 3007/ 3025

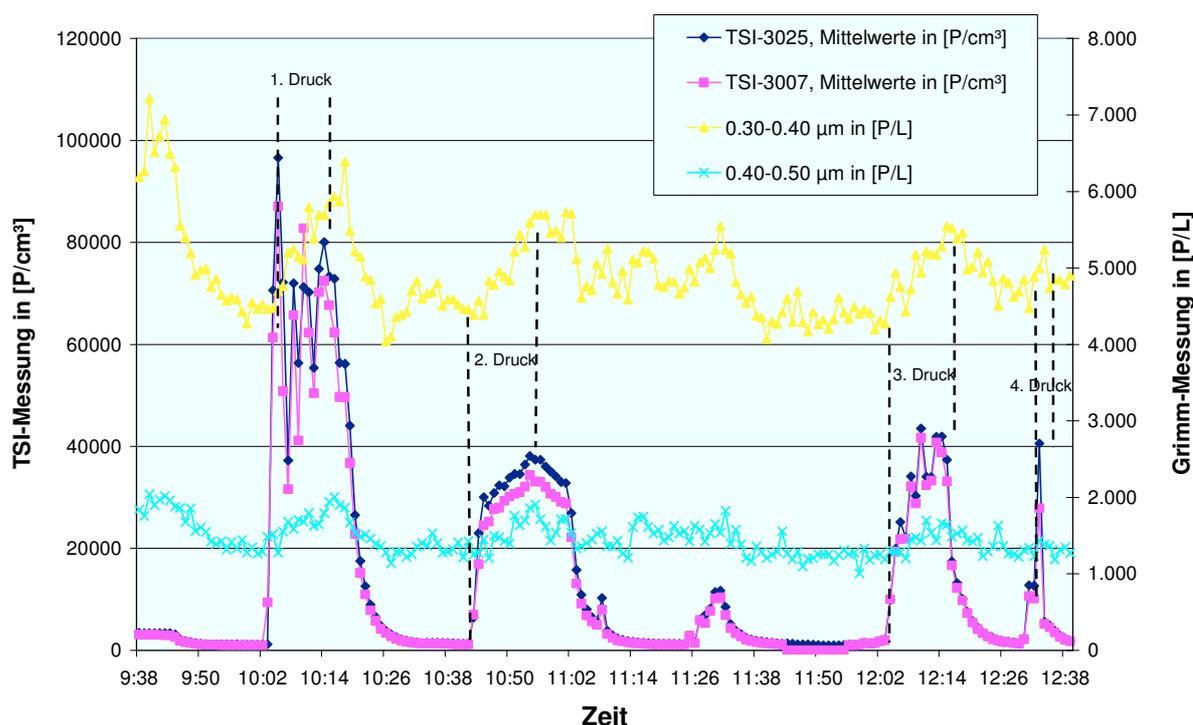
Der zeitliche Gesamt-Verlauf der Konzentrationen, gemessen mit den Geräten TSI 3007 und TSI 3025, ist in Abbildung 15 dargestellt. Die anfängliche Hintergrundkonzentration im Raum betrug ca. 1.000 P/cm<sup>3</sup>. Beim ersten Druckvorgang bei 0,5 m Entfernung der Ansaugschläuche von der Expositionsquelle stiegen die Konzentrationen auf einen Höchstwert von 132.710 P/cm<sup>3</sup> (TSI 3007). Auch nach Beendigung des Druckens hielten sich die Werte noch einige Minuten im Bereich um 50.000 bis 55.000 P/cm<sup>3</sup>, bis die Klimaanlage eingeschaltet wurde. Beim zweiten Druckvorgang, bei ca. 1,5 m Entfernung der Messschläuche vom Drucker, wurden Werte bis 46.580 P/cm<sup>3</sup> erreicht (TSI 3025). Nach einer kurzen Unterbrechung wegen Papierstau wurde der Druckvorgang fortgesetzt: Hierbei wurden jedoch nur sehr kurzzeitige Konzentrationsanstiege auf 26.420 P/cm<sup>3</sup> und auf 20.020 P/cm<sup>3</sup> erreicht. Beim dritten Drucken waren die Ansaugschläuche der Messgeräte ca. 3,0 m vom Drucker entfernt und es wurden Werte bis 48.900 P/cm<sup>3</sup> erzielt. Für den letzten Versuch wurden die Schläuche wieder in Position 1 angebracht (0,5 m vom Drucker entfernt) und es wurden kurzzeitig Konzentrationen bis 81.280 P/cm<sup>3</sup> (TSI 3025) gemessen.



**Abb. 15:** Gesamt-Verlauf ultrafeiner Partikel bei Benutzung eines Laserdruckers (die gestrichelten Linien zeigen Beginn und Ende des Druckens an)

### Staubpartikel - Grimm 1.108

Auch die Feinstaubpartikel ab einer Größe von  $0,30 \mu\text{m}$  reagierten mit leichten Konzentrationsanstiegen auf die Druckvorgänge. Die kleinsten Staubpartikel von  $0,30$  bis  $0,40 \mu\text{m}$  stiegen beim ersten Druckvorgang von ca.  $4.500 \text{ P/L}$  auf über  $6.000 \text{ P/L}$  an. Je größer die Partikel, umso geringer wurden die Konzentrationsanstiege. In untenstehender Grafik, Abbildung 16, sind die zeitlichen Verläufe der  $0,30$  bis  $0,50 \mu\text{m}$  großen Staubpartikel gezeigt und in Beziehung zu den 1-Minuten-Mittelwerten der Messgeräte TSI 3007 und 3025, welche den Verlauf der ultrafeinen Partikel anzeigen, dargestellt.



**Abb. 16:** Gesamt-Verlauf der ultrafeinen Partikel (1-Minuten-Mittelwerte, TSI 3025 und TSI 3007, linke y-Achse), vergleichend dazu der Verlauf der feinen Staubpartikel der Größe 0,30 µm bis 0,50 µm (Grimm-Messgerät, rechte y-Achse) bei Benutzung eines Laserdruckers

### 2.2.1.2 Messung des Heißluftföns

#### Ultrafeine Partikel - TSI 3025

Der zeitliche Verlauf der Konzentrationen mit Messgerät TSI 3025 ist in den beiden folgenden Abbildungen gezeigt. Abbildung 17a zeigt den Verlauf bei Betrieb des Föns auf Stufe 2, Abbildung 17b auf Stufe 1. Der Unterschied zwischen den beiden Versuchen ist auf den ersten Blick sehr deutlich zu sehen: Während die Partikelkonzentrationen bei Betrieb des Föns auf Stufe 2 auf über 100.000 P/cm<sup>3</sup> (oberer Messbereich des TSI 3025, ersichtlich an der geraden Linie in Abbildung 17a) stiegen, erreichten die Konzentrationen bei Betrieb auf Stufe 1 nur Werte bis ca. 8.500 P/cm<sup>3</sup>. Die Ausgangskonzentration betrug bei beiden Versuchen ca. 7.000 P/cm<sup>3</sup>. Im ersten Fall (Stufe 2) dauerte es ca. 20 Minuten, bis die stark erhöhten Konzentrationen mithilfe von Lüften wieder auf den Ausgangswert zurückgesunken waren, im zweiten Fall (Stufe 1) dauerte dies ca. 10 Minuten. Die regelmäßigen Peaks, die auf Abbildung 17b zu sehen sind, sind Artefakte des Messgeräts und werden nicht in die Bewertung miteinbezogen.

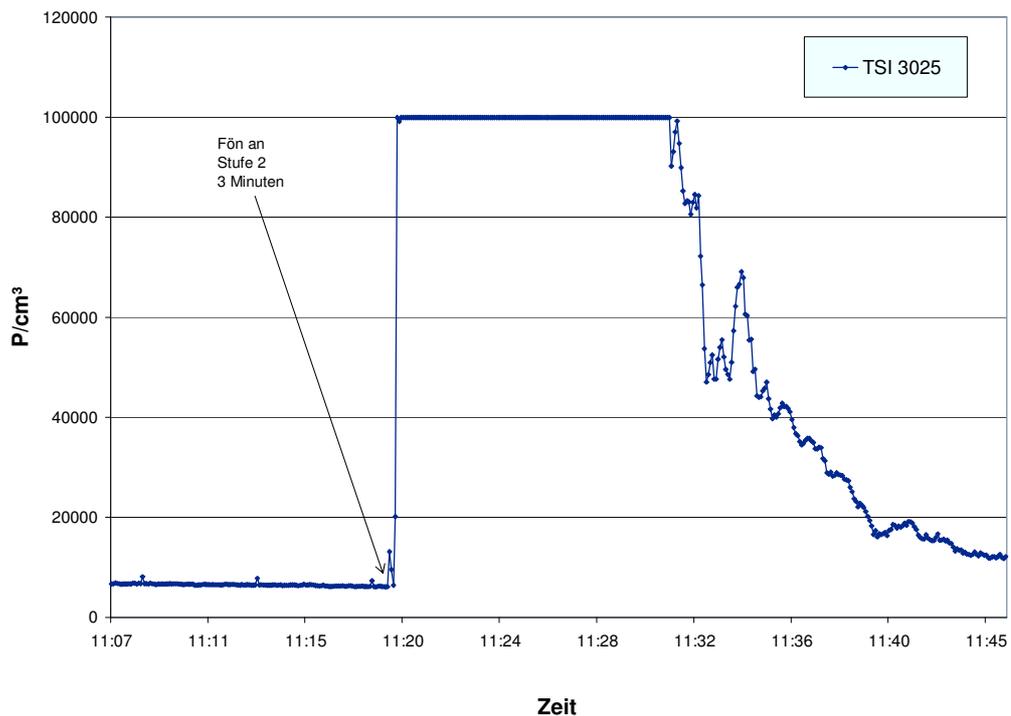


Abb. 17a: Verlauf der ultrafeinen Partikel bei Betrieb eines Heißluftföns auf Stufe 2

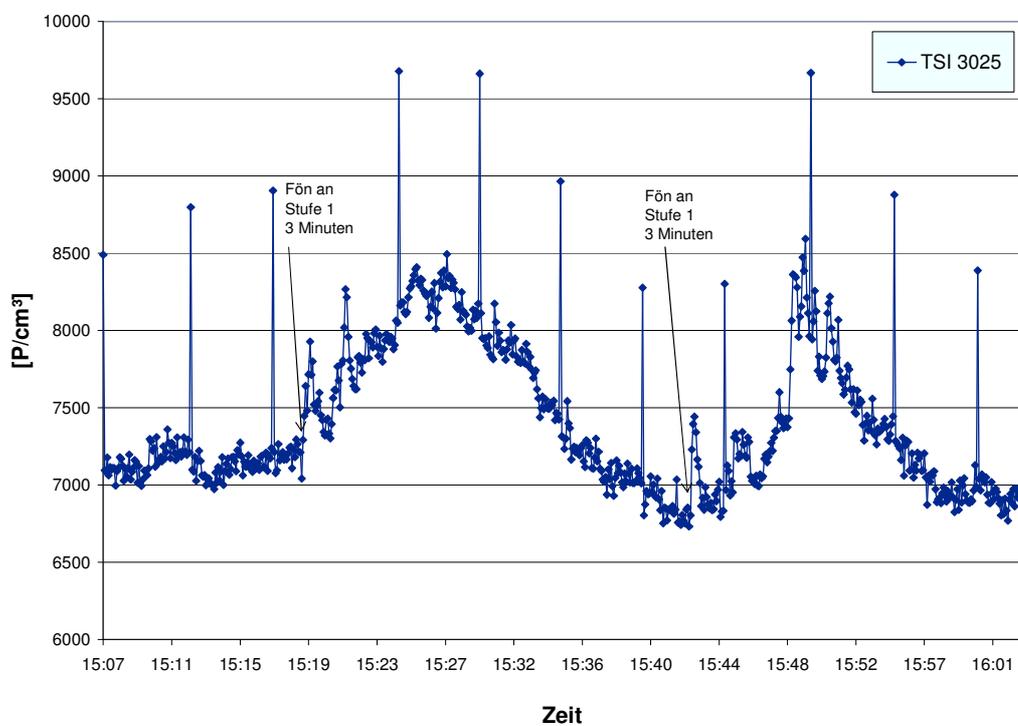
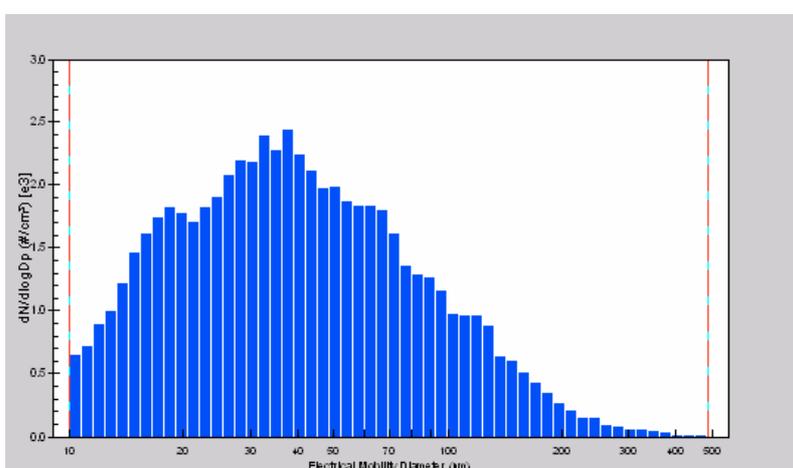


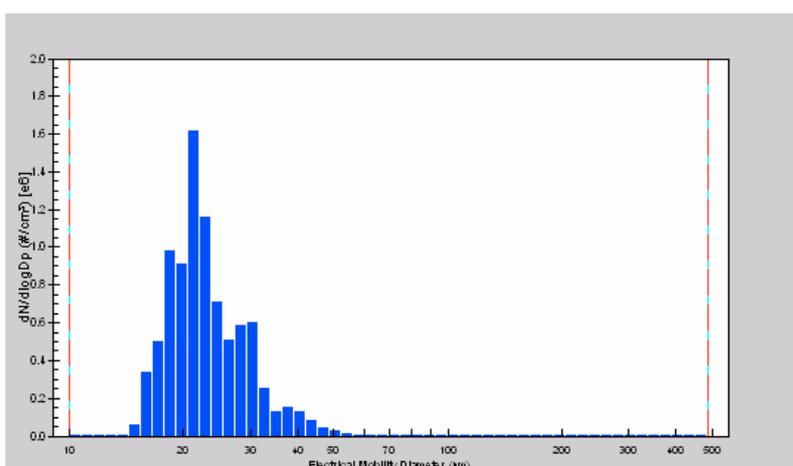
Abb. 17b: Verlauf der ultrafeinen Partikel bei Betrieb eines Heißluftföns auf Stufe 1

### Ultrafeine Partikel – Größenverteilung mit SMPS (TSI 3034)

Die Größenverteilung der ansteigenden Partikelkonzentration während des Fönens auf Stufe 2 wird in den Abbildungen 18a und 18b deutlich: Dargestellt sind als Momentaufnahmen die Konzentrationen aller 54 Partikelgrößen vor und während des dreiminütigen Fönens. Den Hauptanteil der stark erhöhten Konzentrationen während des Fönens bildeten Partikel der Größe zwischen ca. 16 bis 30 nm.

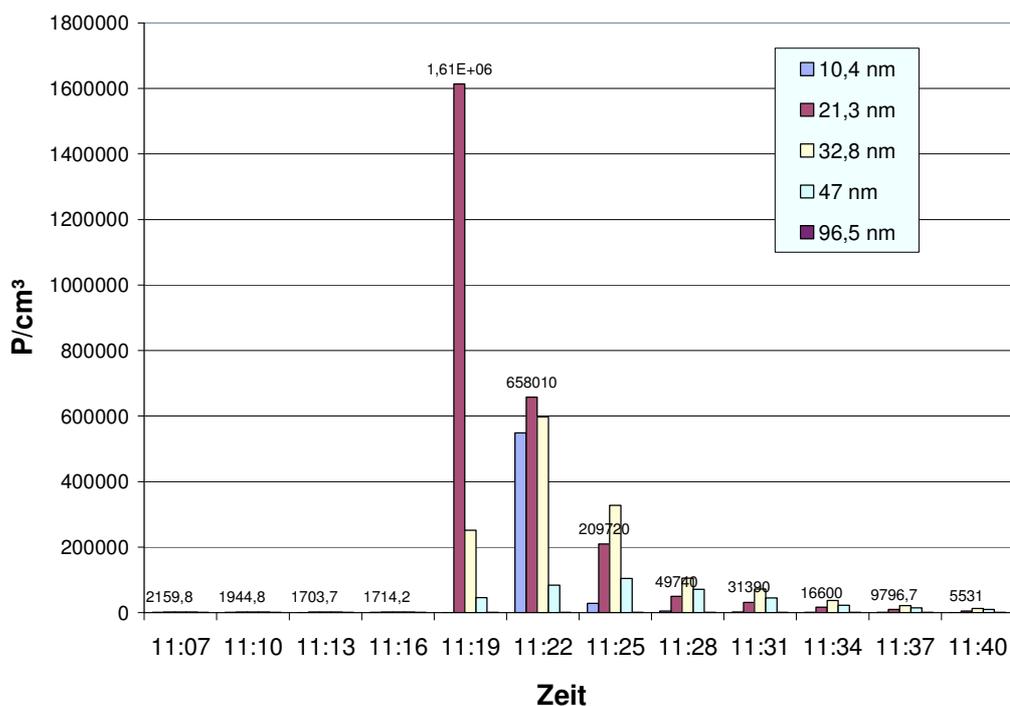


**Abb. 18a:** Momentaufnahme (11:13 Uhr bis 11:16 Uhr) der Größenverteilung ultrafeiner Partikel *vor* Betrieb des Heißluftföns



**Abb. 18b:** Momentaufnahme (11:19 Uhr bis 11:22 Uhr) der Größenverteilung ultrafeiner Partikel *während* des Betriebes des Heißluftföns auf Stufe 2

Wie die Konzentrationen einzelner Partikel unterschiedlicher Größe während des gesamten Versuches bei Betrieb auf Stufe 2 verlaufen, zeigt Abbildung 19, auf der einige ausgewählte Partikelgrößen dargestellt sind. Die 21,3 nm großen Partikel erreichen eine Maximalkonzentration von 1.610.000 P/cm<sup>3</sup>.



**Abb. 19:** Zeitlicher Verlauf ultrafeiner Partikel unterschiedlicher Größe bei dreiminütigem Betrieb des Heißluftföns auf Stufe 2

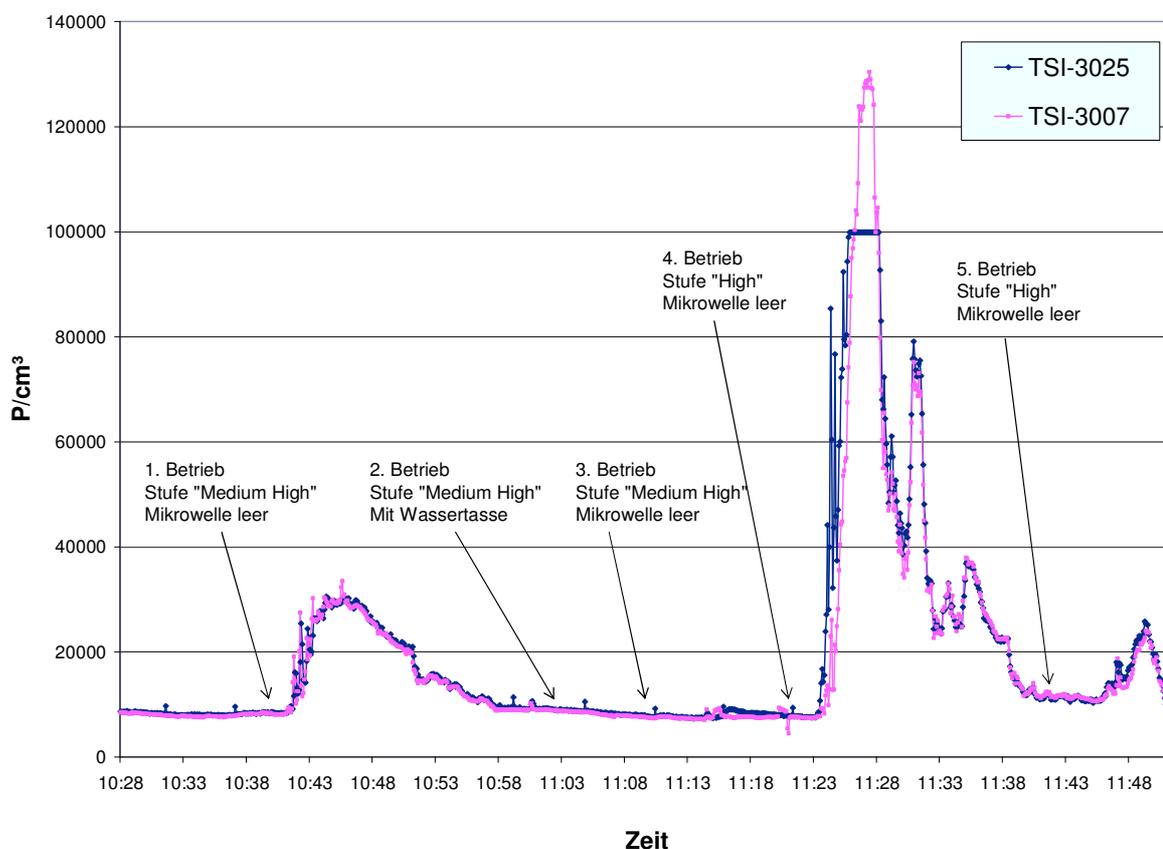
Bei Betrieb des Föns auf Stufe 1 hingegen zeigten sich kaum Veränderungen im Vergleich zur Ausgangssituation. Während bzw. nach dem Fönen stiegen die Partikel (den Hauptanteil machten Partikel der Größe 20 bis 40 nm aus) lediglich von ca. 2.500 P/cm<sup>3</sup> auf ca. 3.500 P/cm<sup>3</sup> an.

### 2.2.1.3 Messung der Mikrowelle

#### Ultrafeine Partikel - TSI 3007/ 3025

Der zeitliche Verlauf der Konzentrationen mit den Messgeräten TSI 3007 und TSI 3025 ist in Abbildung 20 dargestellt. Die anfängliche Hintergrundkonzentration im Raum betrug etwa 8.000 P/cm<sup>3</sup>. Wie in der Graphik zu sehen ist, stiegen die Partikelkonzentrationen kurze Zeit nach dem ersten Einschalten der Mikrowelle um ca. 10.40 Uhr von der

Ausgangskonzentration auf etwa 33.000 P/cm<sup>3</sup> und sanken langsam innerhalb ca. 10 Minuten mithilfe von Lüften ab. Beim zweiten und dritten Versuch, bei dem das Gerät auf derselben Stufe („Medium High“) betrieben wurde, blieben die Konzentrationen jedoch bei ihren Ausgangswerten. Beim Umstellen auf die höhere Leistungsstufe ("High") stiegen die Partikelkonzentrationen einige Zeit nach dem Einschalten um ein Vielfaches an, wobei ein Spitzenwert von 130.424 P/cm<sup>3</sup> erreicht wurde (TSI 3007). Beim darauf folgenden Versuch auf derselben Leistungsstufe zeigte sich wiederum nur ein minimaler Anstieg bis ca. 18.000 P/cm<sup>3</sup>.

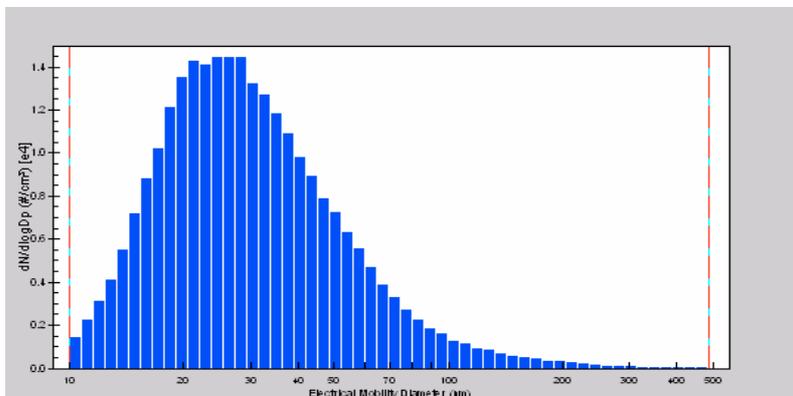


**Abb. 20:** Zeitlicher Verlauf ultrafeiner Partikel bei jeweils fünfminütigem Betrieb einer Mikrowelle (die Pfeile zeigen auf den Zeitpunkt, wann das Gerät eingeschaltet wurde)

#### Ultrafeine Partikel – Größenverteilung mit SMPS (TSI 3034)

Die unterschiedlichen Größenverteilungen lassen sich durch das Messgerät TSI 3034 darstellen: *Vor* dem ersten Einschalten der Mikrowelle waren vor allem Partikel der Größe zwischen 26 nm bis 43 nm vertreten (mit Konzentrationen um die 3.000 P/cm<sup>3</sup>). *Während* und *kurz nach* Betrieb der Mikrowelle auf Stufe „Medium High“ machten die

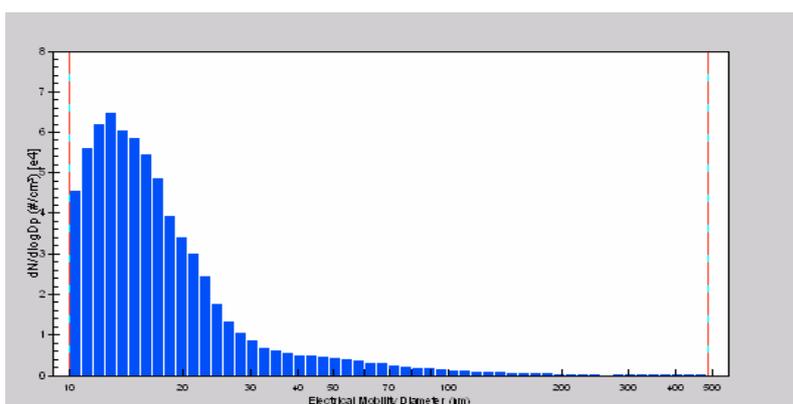
Hauptkonzentrationen mit Werten bis  $14.500 \text{ P/cm}^3$  Partikel der Größe 20 bis 30 nm aus, wie in Abbildung 21a zu sehen ist.



**Abb. 21a:** Momentaufnahme (10:46 Uhr bis 10:49 Uhr) der Größenverteilung ultrafeiner Partikel **während und kurz nach** Betrieb der Mikrowelle auf Stufe "Medium High"

Beim zweiten und dritten Versuch auf derselben Stufe „Medium High“ zeigten die Konzentrationen in allen Kanälen keine auffälligen Erhöhungen.

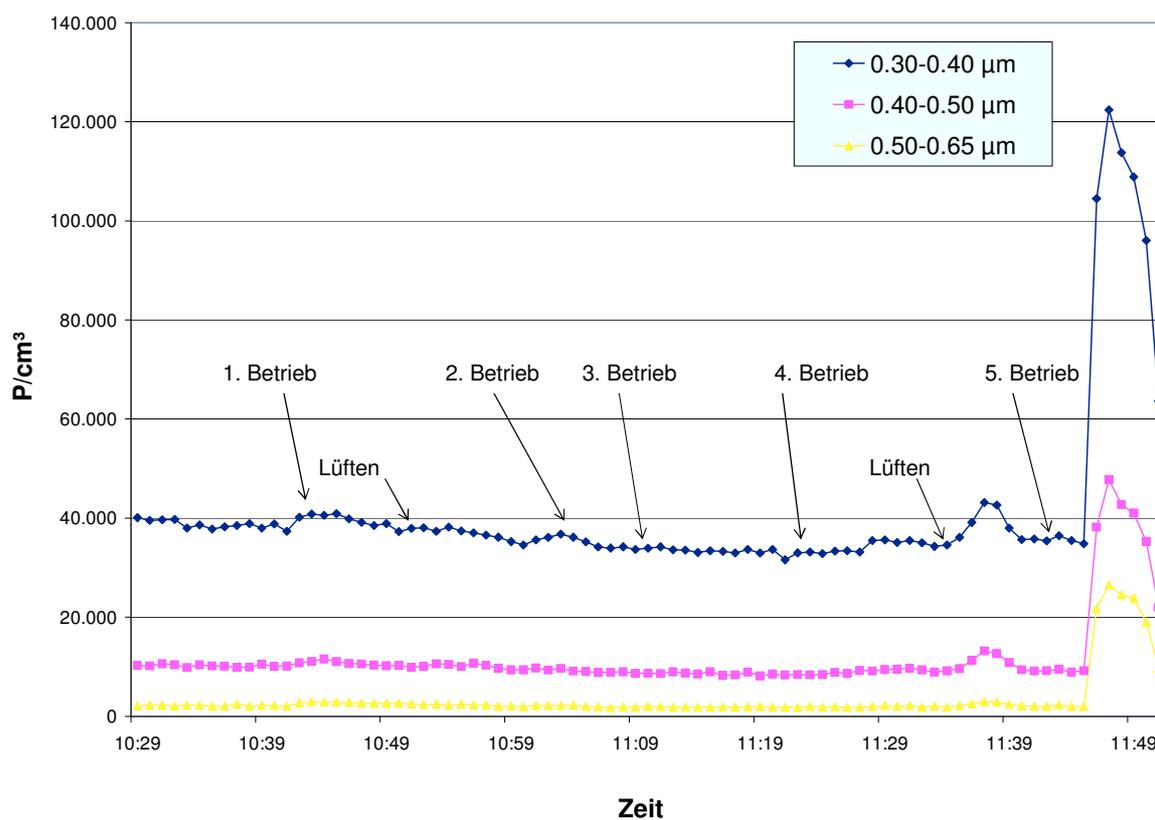
Die höchsten Konzentrationen wurden wiederum nach Umstellen auf die Leistungsstufe „High“ erreicht: Kurze Zeit nach dem Einschalten stiegen die Konzentrationen langsam an, und erreichten nach dem fünfminütigen Betrieb der Mikrowelle Spitzenwerte bis  $65.000 \text{ P/cm}^3$ . Hierbei handelte es sich um kleinere Nanopartikel, die im Größenbereich zwischen 10 und 20 nm lagen, wie in Abbildung 21b zu erkennen ist.



**Abb. 21b:** Momentaufnahme (11:28 Uhr bis 11:31 Uhr) der Größenverteilung ultrafeiner Partikel zwei Minuten **nach** Betrieb der Mikrowelle auf Stufe "High"

### Staubpartikel- Grimm 1.108

Bei den Feinstaubpartikeln zeigte sich eine auffällige Konzentrationserhöhung lediglich beim fünften Einschaltversuch, wie in Abbildung 22 zu erkennen ist. Partikel der Größenordnung 0,3  $\mu\text{m}$  bis 0,65  $\mu\text{m}$  wichen bei den ersten vier Einschalt-Tests nicht bzw. kaum von ihren Ausgangskonzentrationen ab. Diese lagen für Partikel der Größe 0,30-0,40  $\mu\text{m}$  bei ca. 40.000 P/L, für Partikel der Größe 0,40-0,50  $\mu\text{m}$  bei ca. 10.000 P/L und für Partikel der Größe 0,50-0,65  $\mu\text{m}$  bei ca. 2.000 bis 3.000 P/L. Eine minimale Konzentrationserhöhung auf 43.125 P/L (für Partikel 0,30-0,40  $\mu\text{m}$ ) fand beim zweiten Lüftvorgang statt, eine auffällige Erhöhung (bis auf 122.397 P/L für dieselbe Partikelgröße) während dem fünften Betrieb der Mikrowelle.



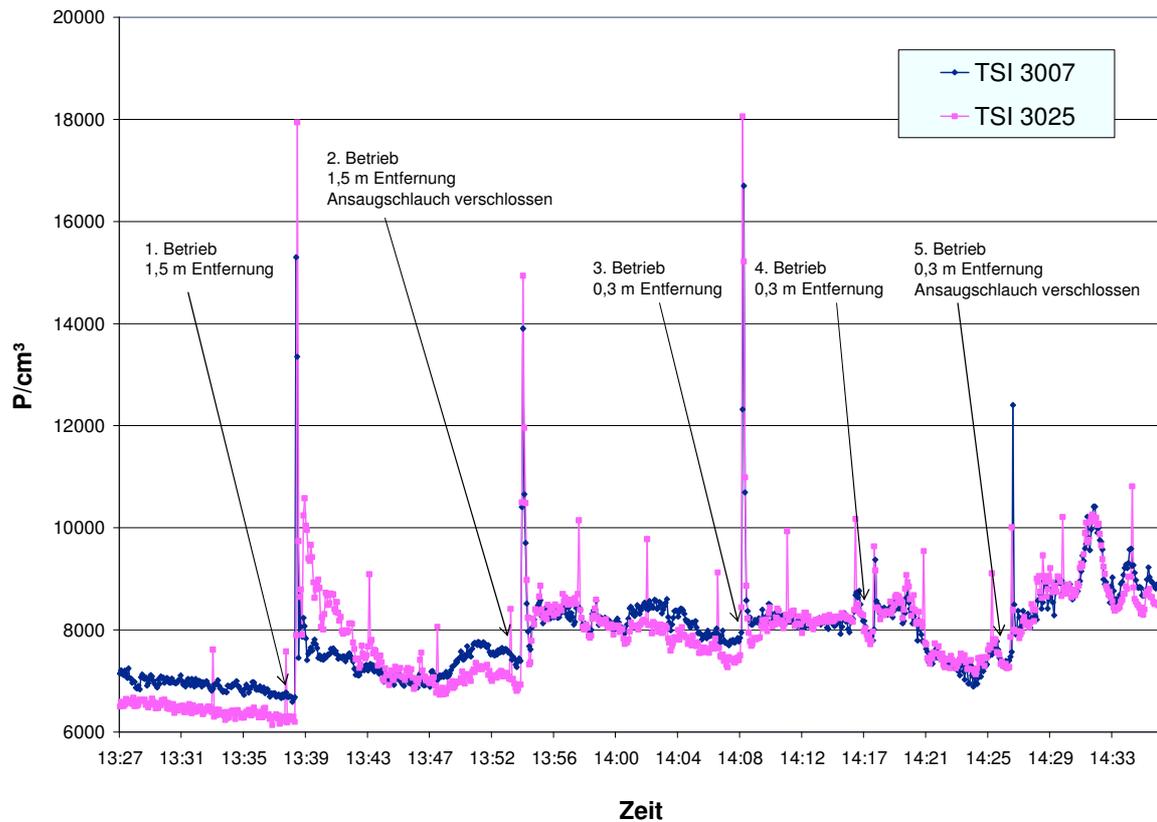
**Abb. 22:** Zeitlicher Verlauf feiner Staubpartikel der Größe 0,30  $\mu\text{m}$  bis 0,65  $\mu\text{m}$  bei jeweils fünfminütigem Betrieb einer Mikrowelle (die Pfeile zeigen auf den Zeitpunkt, wann das Gerät eingeschaltet wurde)

Diese auffällige plötzliche Erhöhung beim letzten Einschalten der Mikrowelle findet sich ebenso bei den anderen Partikelgrößen von 0,65 µm bis 3,0 µm. Auch hier wichen bis zu diesem Zeitpunkt die Konzentrationen in allen Reihen kaum von ihren Ausgangswerten ab. Diese lagen zwischen 100 P/L für Partikel der Größe 2,0-3,0 µm und 500 P/L für Partikel der Größe 0,65-0,80 µm. Ab Partikelgröße 3,0 µm bis >20 µm fanden nur mehr sehr unspezifische geringe Schwankungen statt, die sich keinem genauen Ereignis zuordnen lassen.

#### **2.2.1.4 Messung des Staubsaugers**

##### Ultrafeine Partikel – TSI 3007/ 3025

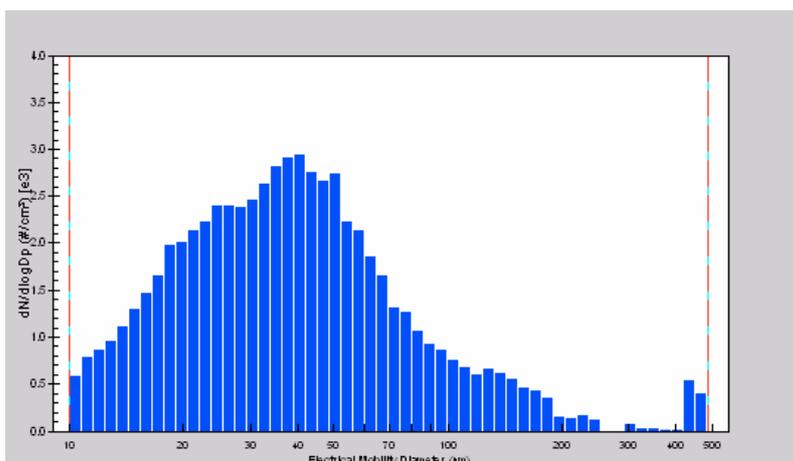
Abbildung 23 zeigt den zeitlichen Gesamt-Verlauf der Partikelkonzentrationen. Die Ausgangskonzentration im Raum lag bei ca. 6.500 P/cm<sup>3</sup> am TSI 3025 und bei ca. 7.000 P/cm<sup>3</sup> am TSI 3007. Die Höchstwerte wurden beim ersten Versuch mit 17.940 P/cm<sup>3</sup> und beim dritten Versuch mit 18.060 P/cm<sup>3</sup> am TSI 3025 erreicht. Beim vierten Versuch zeigte sich nur eine minimale Konzentrationserhöhung, beim fünften Versuch jedoch, als das Ende des Staubsaugerschlauches verschlossen wurde, stiegen die Konzentrationen wieder an (12.430 P/cm<sup>3</sup> am TSI 3007). Die Konzentrationen sanken nach jedem Einschalten innerhalb Sekunden bis maximal 2 Minuten wieder auf ihre ungefähren Ausgangswerte zurück.



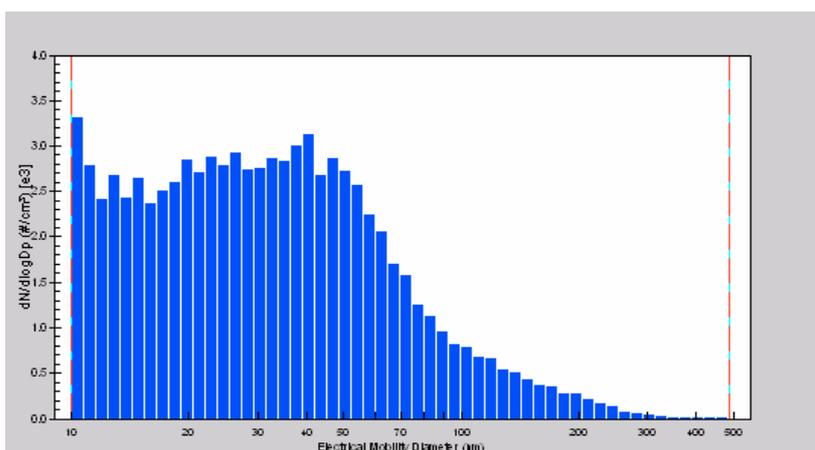
**Abb. 23:** Zeitlicher Verlauf ultrafeiner Partikel bei jeweils dreiminütiger Inbetriebnahme eines Staubsaugers

#### Ultrafeine Partikel – Größenverteilung mit SMPS (TSI 3034)

Die Partikel, die beim Einschalten des Staubsaugers vermehrt auftraten, lagen hauptsächlich im Größenbereich 10,4 nm bis 17 nm, wie auf den Abbildungen 24a und b deutlich wird. Abbildung 24a zeigt eine Momentaufnahme der Größenverteilung *vor* Einschalten des Staubsaugers, 24b zeigt dies *während* Betrieb des Staubsaugers.

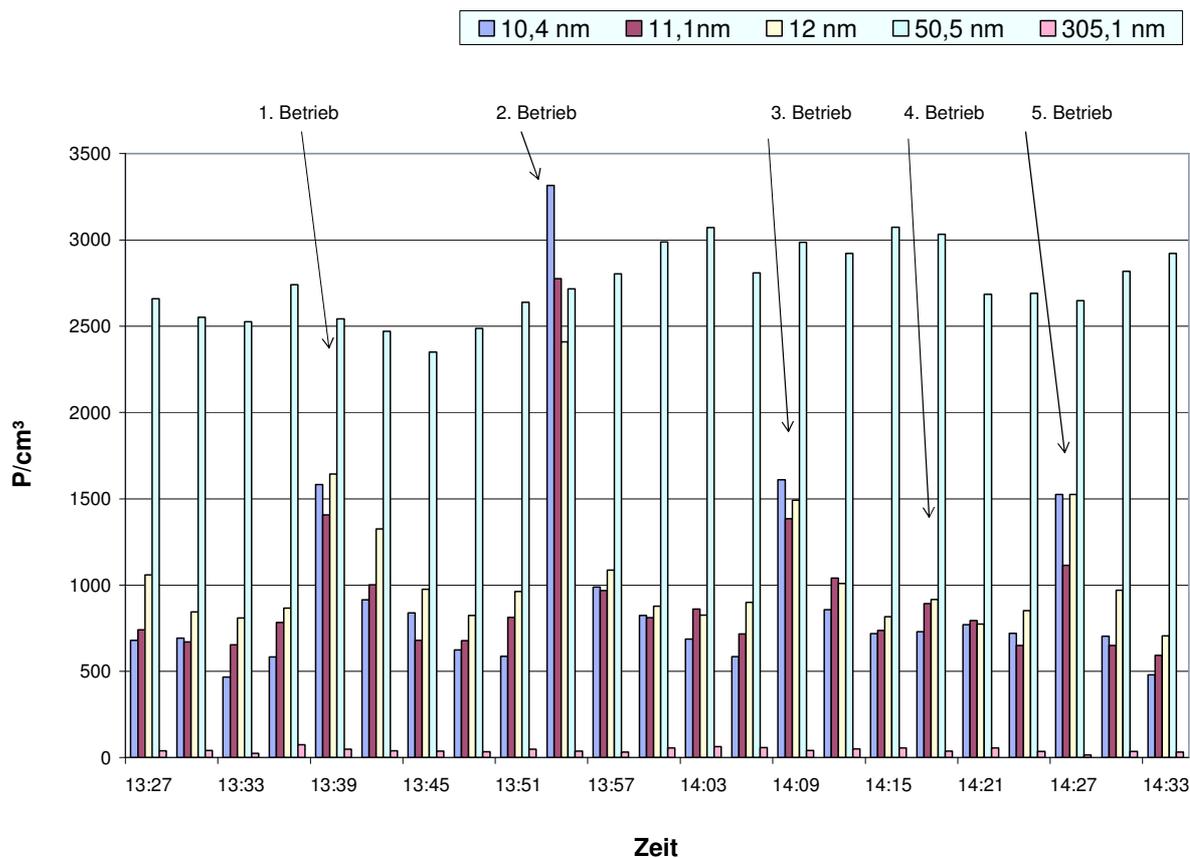


**Abb. 24a:** Momentaufnahme (13:36 Uhr bis 13:39 Uhr) der Größenverteilung ultrafeiner Partikel *vor* Betrieb des Staubsaugers



**Abb. 24b:** Momentaufnahme (13:54 Uhr bis 13:57 Uhr) der Größenverteilung ultrafeiner Partikel *während* Betrieb des Staubsaugers

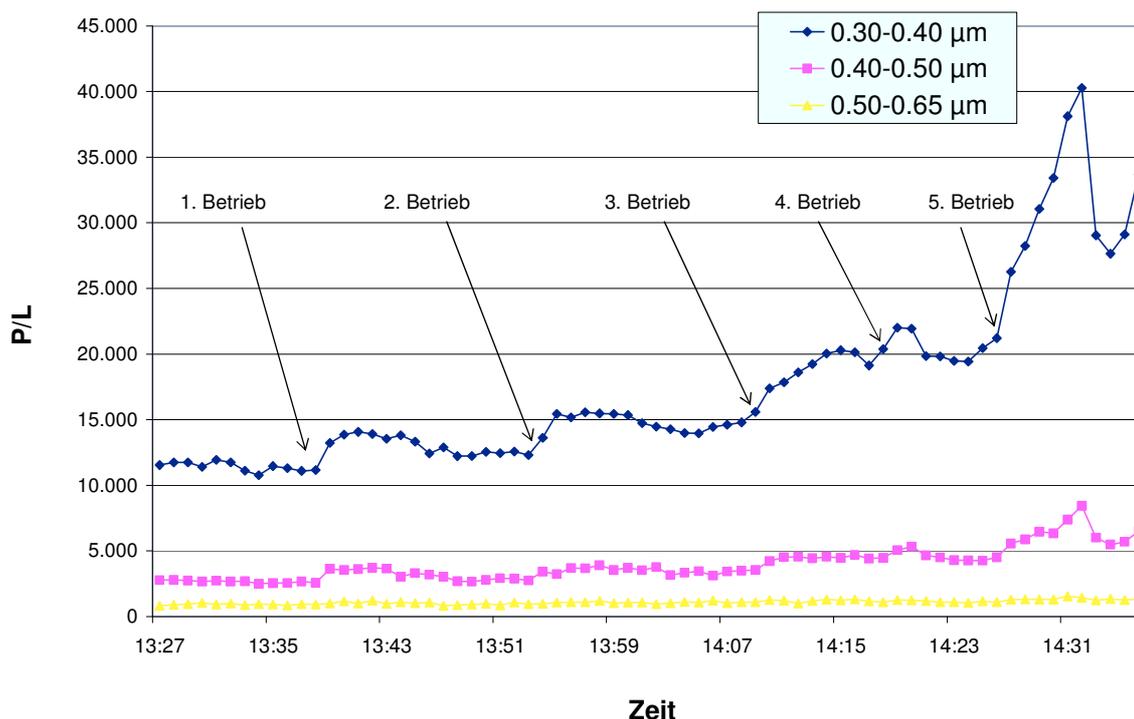
In Abbildung 25 ist der zeitliche Verlauf einiger ausgewählter Partikelgrößen dargestellt. Auch hier wird deutlich, dass die Konzentrationen der kleineren Partikeln (hier dargestellt 10,4 bis 12 nm kleine Partikel) mehr ansteigen, als dies bei den größeren Partikeln der Fall ist (wie hier dargestellt Partikel der Größe 50,5 nm und 305,1 nm), welche kaum Veränderungen aufzeigen. Vor allem bei der zweiten Inbetriebnahme des Staubsaugers ist dies gut zu sehen.



**Abb. 25:** Zeitlicher Verlauf ausgewählter Partikel im ultrafeinen Bereich bei fünfmaliger, jeweils dreiminütiger Inbetriebnahme eines Staubsaugers

### Staubpartikel – Grimm 1.108

Die kleineren Fraktionen der Feinstaubpartikel von 0,30 – 0,40  $\mu\text{m}$  wiesen einen kontinuierlichen langsamen Anstieg auf, der durch jede erneute Inbetriebnahme des Staubsaugers gesteigert wurde. Zuletzt wurde ein Maximum von 40.000 P/L erreicht. Bei den nächst größeren Partikeln war ein ähnlicher Verlauf zu beobachten. Alle weiteren Größenfraktionen zeigten keine auffallenden Konzentrationsänderungen mehr an.



**Abb. 26:** Zeitlicher Verlauf feiner Staubpartikel bei fünfmaliger jeweils dreiminütiger Inbetriebnahme eines Staubsaugers

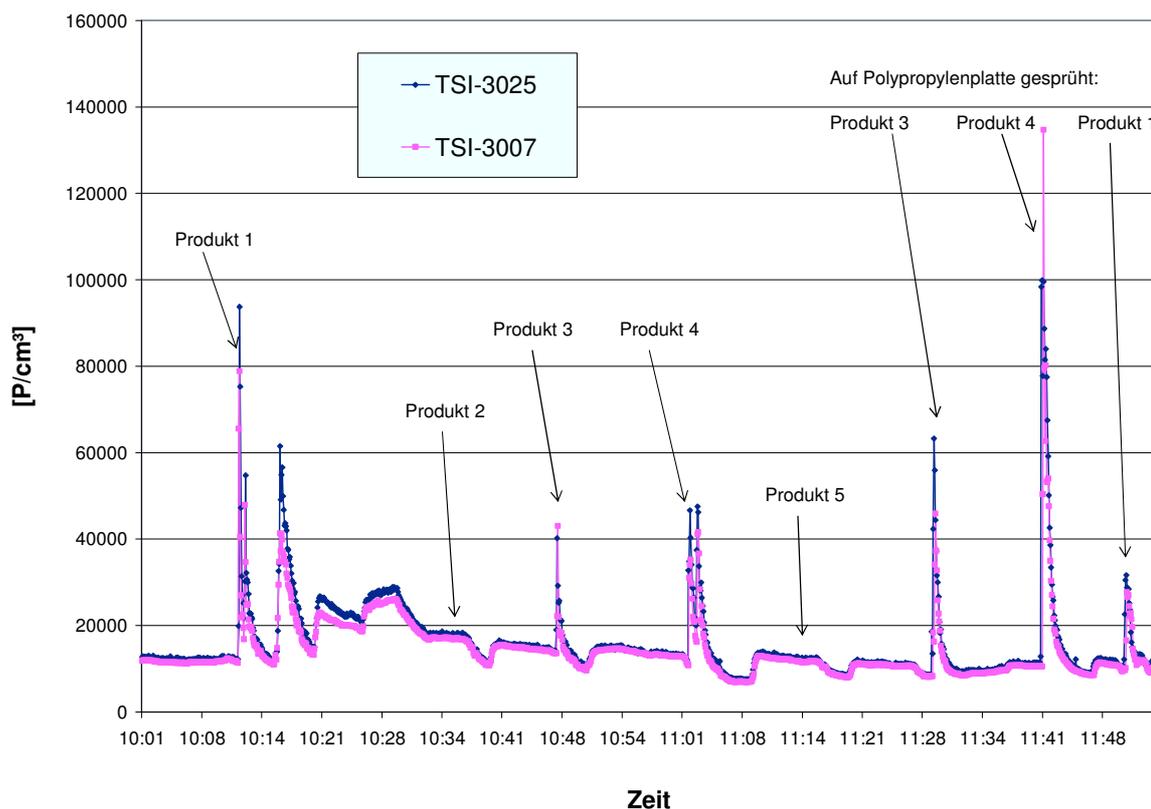
## 2.2.2 Partikelkonzentrationen bei Benutzung verschiedener Sprays mit und ohne Nanopartikel-Bezeichnung

### 2.2.2.1 Messung der Nanoprodukte 1 im Labor-Abzug

#### Ultrafeine Partikel - TSI 3007/ 3025

Der zeitliche Gesamt-Verlauf der Konzentrationen beim Sprühen, gemessen mit den Geräten TSI 3007 und TSI 3025, ist in Abbildung 27 dargestellt. Die anfängliche Hintergrundkonzentration im Raum betrug 11.000 bis 12.000 P/cm<sup>3</sup>. Bei den Produkten 1, 3 und 4 zeigte sich ein deutlicher Konzentrationsanstieg. Bei Produkt 1 stieg die Partikelmenge auf 93.780 P/cm<sup>3</sup> (TSI 3025), bei Produkt 3 auf 43.042 P/cm<sup>3</sup> (TSI 3007), und bei Produkt 4 auf 47.520 P/cm<sup>3</sup> (TSI 3025). Es wurde bei allen Produkten jeweils viermal auf die Arbeitsfläche gesprüht, bei den Produkten 1 und 4 wurde einige Sekunden danach noch einmal kräftig gesprüht. Die Produkte 2 und 5 lösten keine Konzentrationsänderungen aus.

Daraufhin wurden die Produkte 3, 4 und 1 nochmals getestet, indem eine Polypropylenplatte mit glatter Oberfläche besprüht wurde. Hier erreichte Produkt 4 mit  $134.734 \text{ P/cm}^3$  (TSI 3007) die höchste Konzentration. Bei Produkt 3 stiegen die Konzentrationen auf  $63.280 \text{ P/cm}^3$  (TSI 3025), bei Produkt 1 auf  $31.640 \text{ P/cm}^3$  (TSI 3025). Da die Messwerte am TSI 3025 meist höher waren als am TSI 3007, waren offensichtlich auch Partikel  $< 10 \text{ nm}$  vorhanden.

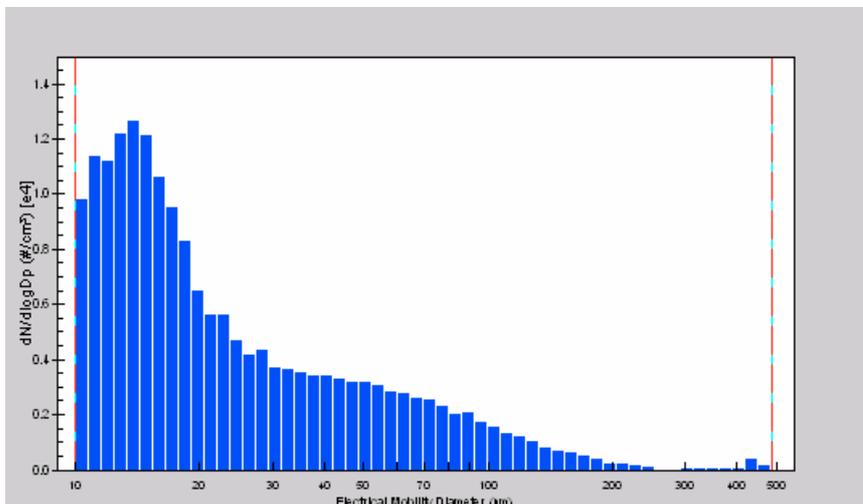


**Abb. 27:** Zeitlicher Verlauf ultrafeiner Partikel beim Sprühen verschiedener Nanoprodukte im Labor-Abzug (Produkt 1: "Schmutz-Blocker", Produkt 2: "Polster-Versiegelung", Produkt 3: "Dauer-Imprägnierer", Produkt 4: "Textil- und Verdeck-Imprägnierer", Produkt 5: "Fresh-Shower")

#### Ultrafeine Partikel - Größenverteilung mit SMPS (TSI 3034)

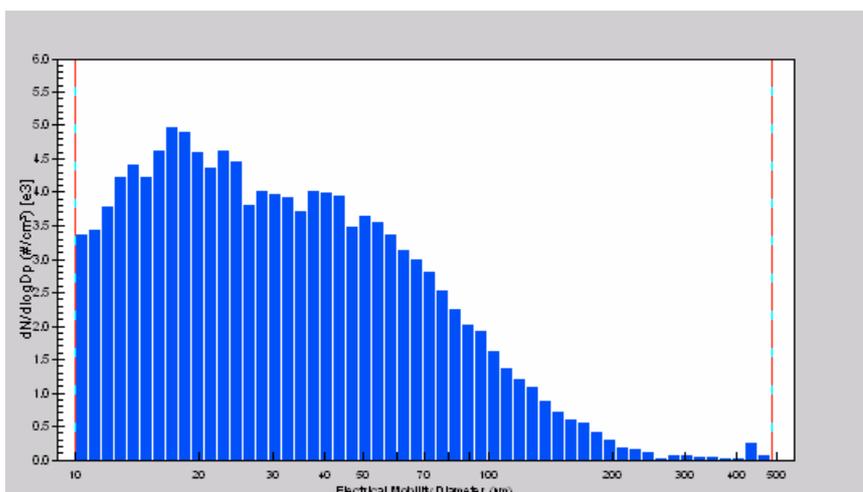
Dass es sich bei den erhöhten Partikel-Konzentrationen eher um kleinere Partikel handelt, geht auch aus den Messwerten des TSI 3034 hervor: Das Maximum während bzw. kurz nach dem Sprühen der Produkte 1, 2, 3 und 4 machten jeweils Partikel der Größe zwischen 10 bis 20 nm aus. Abbildung 28a zeigt ein Beispiel der Größenverteilung nach Sprühen des Nanoproduktes 1. Das Maximum mit ca.  $13.000 \text{ P/cm}^3$  lag hier bei Partikeln der Größe 13,8

nm. Die Messwerte bei Produkt 4 ergaben eine sehr ähnliche Kurve, sowohl beim ersten Sprühversuch auf die Arbeitsfläche, ebenso wie beim zweiten Versuch auf das Schreibbrett.



**Abb. 28a:** Momentaufnahme (10:17 Uhr bis 10:20 Uhr) der Größenverteilung ultrafeiner Partikel **kurz nach** Sprühen des **Produktes 1** (Schmutz-Blocker) im Labor-Abzug

Bei den Produkten 2 und 3 lag das Maximum mit ca. 5.000 - 6.000 P/cm<sup>3</sup> bei Partikeln der Größe 17,2 nm und es zeigten sich vergleichsweise hohe Konzentrationen auch der größeren Partikel (bis zur Partikelgröße 70 nm), wie aus Abbildung 28b hervor geht.



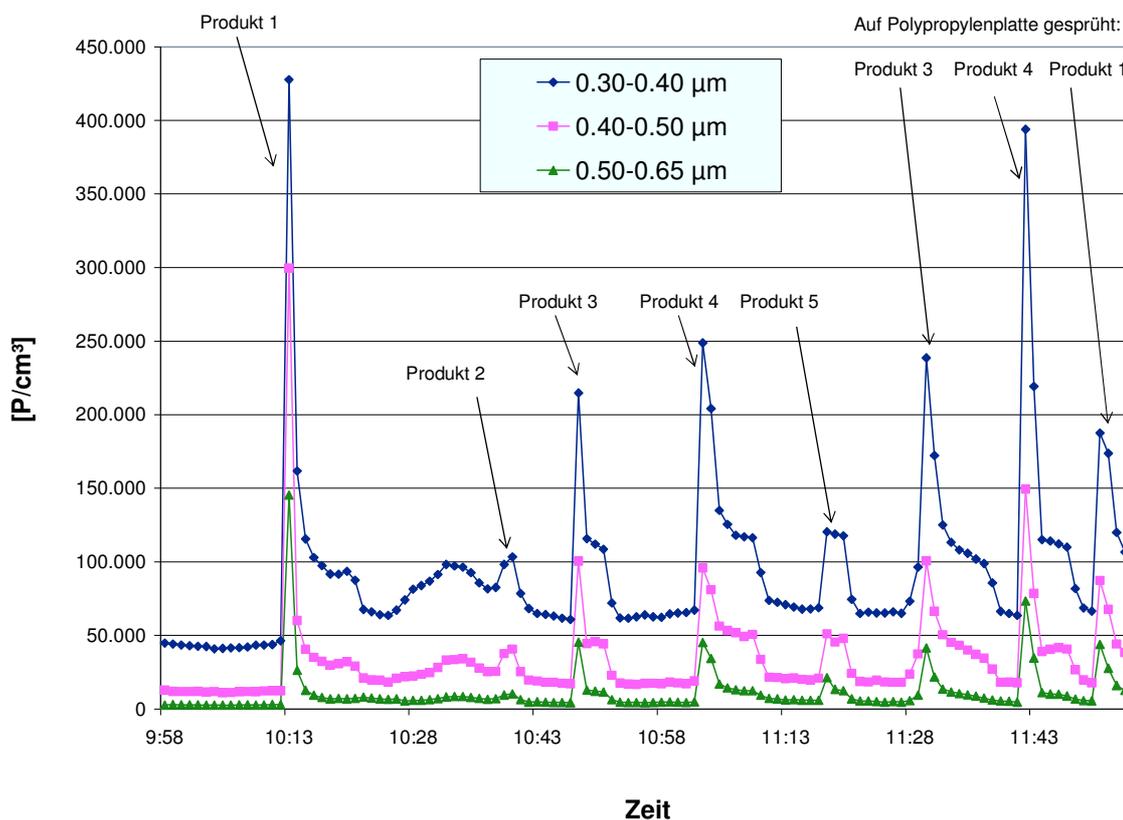
**Abb. 28b:** Momentaufnahme (10:47 Uhr bis 10:50 Uhr) der Größenverteilung ultrafeiner Partikel **kurz nach** Sprühen des **Produktes 3** (Dauer-Imprägnierer) im Labor-Abzug

Nur bei Produkt 5 änderte sich die Größenverteilung im Vergleich zur Hintergrundkonzentration vor dem ersten Sprühvorgang bzw. zwischen den einzelnen

Sprühvorgängen nicht. Die Messwerte ergaben stets eine Größenverteilung von ca. 30 - 70 nm, das Maximum lag meist bei 50 nm.

### Staubpartikel - Grimm 1.108

Beim Feinstaub-Messgerät Grimm zeigten sich bei jedem der fünf Testprodukte unter allen Partikelreihen Konzentrationserhöhungen. Unter den Partikeln der Größe 0,30 µm bis 0,65 µm gab es die stärksten Konzentrationsänderungen, welche in Abbildung 29 dargestellt sind. Partikel der Größe 0,30-0,40 µm erreichten beim Sprühen von Produkt 1 ein Maximum von fast 430.000 P/L (bei Ausgangswerten von ca. 40.000 bis 45.000 P/L). Auch größere Partikel, z.B. der Größe 2,0-3,0 µm stiegen bei Produkt 1 von ca. 100 P/L auf ca. 54.000 P/L. Produkt 2 löste unter allen Partikelgrößen die geringste Anzahlserhöhung aus.



**Abb. 29:** Zeitlicher Verlauf feiner Staubpartikel der Größe 0,30 µm – 0,65 µm beim Sprühen verschiedener Nanoprodukte im Labor-Abug (Produkt 1: "Schmutz-Blocker", Produkt 2: "Polster-Versiegelung", Produkt 3: "Dauer-Imprägnierer", Produkt 4: "Textil- und Verdeck-Imprägnierer", Produkt 5: "Fresh-Shower")

### 2.2.2.2 Messung der Nanoprodukte 2 unter realitätsnahen Bedingungen

#### Ultrafeine Partikel – TSI 3007/3025

Der gesamte Verlauf der Partikel-Konzentrationen ist in Abbildung 30 dargestellt. Die Hintergrundkonzentration im Raum betrug ca. 6.500 P/cm<sup>3</sup> bei TSI 3007, bei TSI 3025 lagen die Messwerte jeweils um ca. 300 P/cm<sup>3</sup> höher. Dieser Unterschied zwischen den Werten der beiden Messgeräte blieb über die gesamte Messung bestehen und erreichte Abstände bis ca. 2.700 P/cm<sup>3</sup>. Dies bedeutet, dass offensichtlich auch Partikel < 10 nm vorhanden waren. Bei den kleinen regelmäßigen Peaks bei TSI 3025 handelt es sich um Artefakte des Messgeräts, die in der Bewertung nicht berücksichtigt werden. Nach dem Sprühen von Produkt 1 stiegen die Konzentrationen nach einem zunächst sehr kleinen Peak nach einigen Minuten nochmals an und erreichten Werte von ca. 9.000 P/cm<sup>3</sup>. Bei Testprodukt 3 wurde kurzzeitig ein Maximum von 16.879 P/cm<sup>3</sup> (TSI 3007) erreicht, ein erneuter Anstieg kurze Zeit später erreichte Werte von 14.700 P/cm<sup>3</sup> (TSI 3025) bzw. 12.390 P/cm<sup>3</sup> (TSI 3025) und sank nur sehr langsam wieder ab. Bei Produkt 4 stiegen die Konzentrationen bei TSI 3025 zu ähnlichen Werten wie bei Produkt 1 an, die Messwerte des TSI 3007 ergaben mit 7.458 P/cm<sup>3</sup> einen geringeren Anstieg.

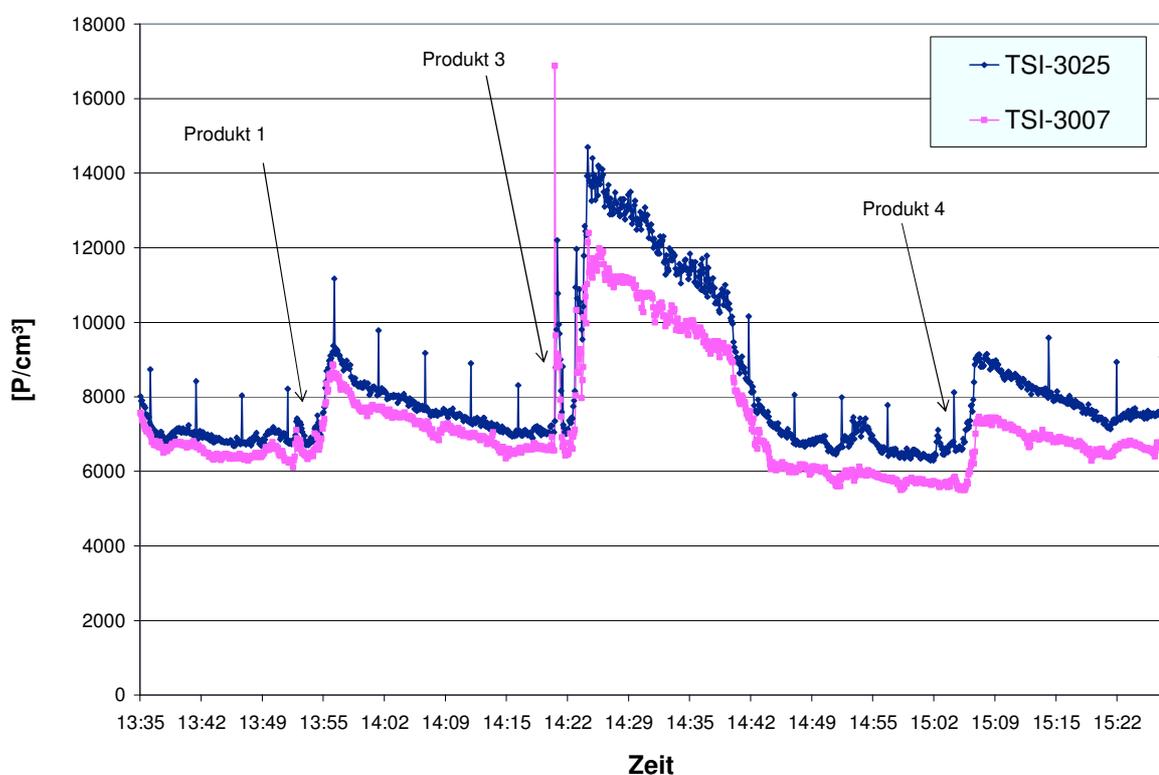
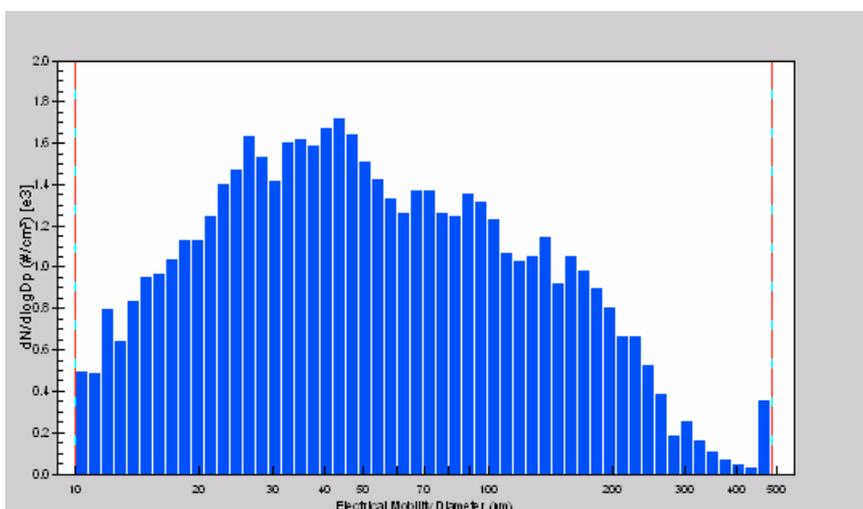


Abb. 30: Zeitlicher Verlauf ultrafeiner Partikel beim Sprühen verschiedener Nanoprodukte

unter realitätsähnlichen Bedingungen (Produkt 1: "Schmutz-Blocker", zweimal Sprühen auf Tasche, Produkt 3: "Dauer-Imprägnierer", siebenmal Sprühen auf Regenjacke, Produkt 4: "Textil- und Verdeck-Imprägnierer", zweimal Sprühen auf Laptop-Tasche)

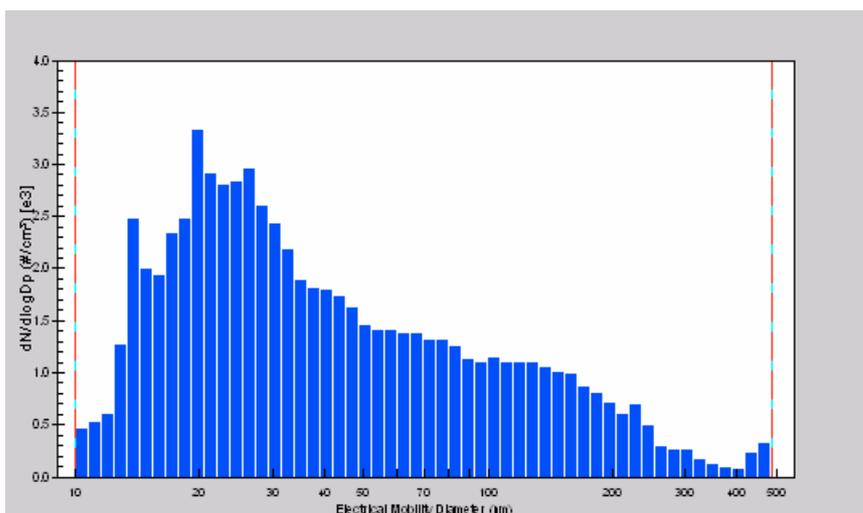
#### Ultrafeine Partikel – Größenverteilung mit SMPS (TSI 3034)

Bei der Ausgangssituation lag das Maximum der Größenverteilung im Bereich zwischen 30 und 50 nm. Nach Sprühen des Produktes 1 änderte sich diese Verteilung kaum, wie in Abbildung 31a zu sehen ist, in der das Maximum ebenfalls bei den Partikeln zwischen 40 und 50 nm liegt.



**Abb. 31a:** Momentaufnahme (13:53 Uhr bis 13:56 Uhr) der Größenverteilung ultrafeiner Partikel **nach** Sprühen von **Produkt 1** (Schmutz-Blocker) unter realitätsähnlichen Bedingungen

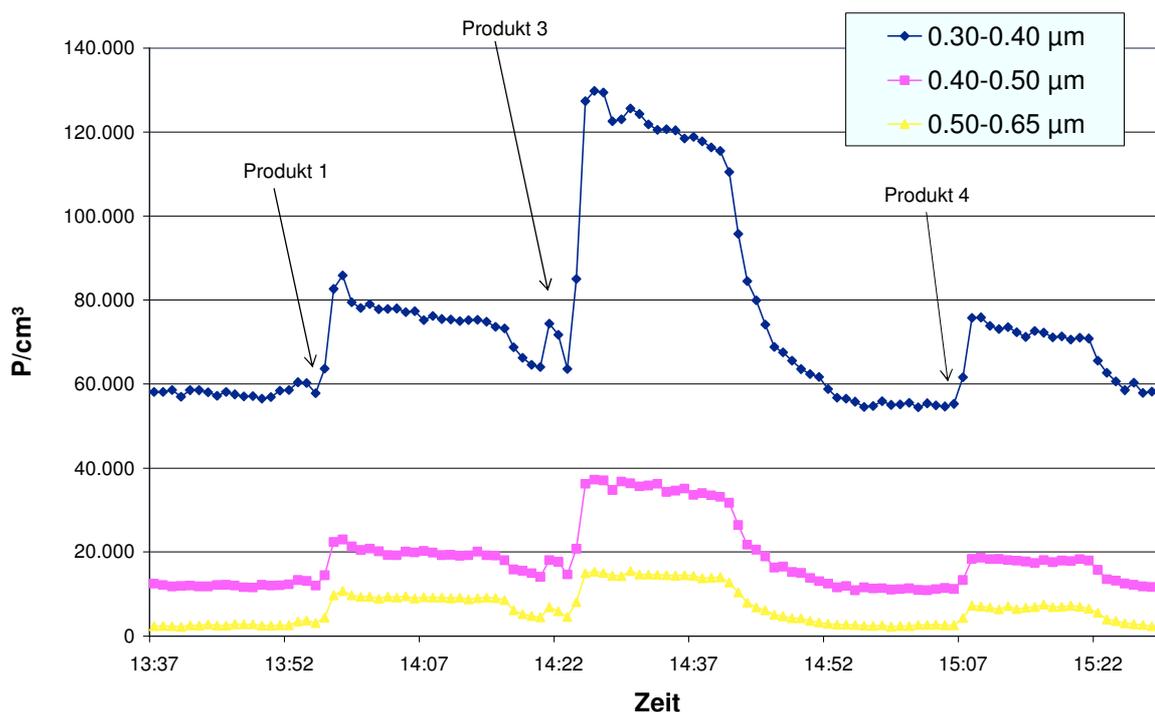
Ähnlich verhielt es sich nach Sprühen des Produktes 4. Hier lag das Maximum mit ca. 1.700 P/cm<sup>3</sup> bei Partikeln im Bereich 30 nm, doch auch Partikel mit einer Größe bis hin zu 70 nm waren mit ca. 1.600 P/cm<sup>3</sup> noch in großer Anzahl vertreten. Lediglich bei Produkt 3 (Dauer-Imprägnierer) verschob sich die Größenverteilung in Richtung kleinere Partikel: Das Maximum machten hier Partikel der Größe 19,8 nm mit ca. 3.300 P/cm<sup>3</sup> aus (Abbildung 31b).



**Abb. 31b:** Momentaufnahme (14:20 Uhr bis 14:23 Uhr) der Größenverteilung ultrafeiner Partikel *nach* Sprühen von **Produkt 3** (Dauer-Imprägnierer) unter realitätsähnlichen Bedingungen

#### Staubpartikel – Grimm 1.108

Staubpartikel von 0,30  $\mu\text{m}$  bis hin zu einer Größe von 10,0  $\mu\text{m}$  reagierten auf die Sprühvorgänge mit Konzentrationsanstiegen. Die Maxima wurden unter allen Partikelgrößen nach Sprühen des Produktes 3 (Dauer-Imprägnierer) erreicht. Abbildung 32 zeigt den Verlauf der Partikel von 0,30  $\mu\text{m}$  bis 0,65  $\mu\text{m}$ . In der Partikelgröße 0,30-0,40  $\mu\text{m}$  stiegen die Konzentrationen von anfänglich ca. 58.000 P/L bei Produkt 1 (Schmutz-Blocker) auf 85.839 P/L, bei Produkt 3 auf ihren Höchstwert mit 129.842 P/L und bei Produkt 4 (Textil- und Verdeck-Imprägnierer) auf 75.869 P/L. Bei Partikeln der Größe 0,40-0,50  $\mu\text{m}$  rief Produkt 3 ein Maximum von 37.231 P/L hervor (bei Ausgangswerten von ca. 12.000 P/L), bei Partikeln der Größe 0,50-0,65  $\mu\text{m}$  waren es 15.470 P/L von anfänglichen ca. 2.500 P/L. Bei den größeren Partikeln ab 0,65  $\mu\text{m}$  ergaben sich sehr ähnliche Kurven, erst ab einer Größe von 10  $\mu\text{m}$  zeigten sich nur noch unspezifische Schwankungen.



**Abb. 32:** Zeitlicher Verlauf feiner Staubpartikel der Größe 0,30 µm bis 0,65 µm beim Sprühen verschiedener Nanoprodukte unter realitätsähnlichen Bedingungen (Produkt 1: "Schmutz-Blocker", zweimal Sprühen auf Tasche, Produkt 3: "Dauer-Imprägnierer", siebenmal Sprühen auf Regenjacke, Produkt 4: "Textil- und Verdeck-Imprägnierer", zweimal Sprühen auf Laptop-Tasche)

### 2.2.2.3 Messung der Nanoprodukte 3 – Imprägniersprays mit und ohne Nanopartikel-Bezeichnung im Labor-Abzug

#### Ultrafeine Partikel – TSI 3007/3025

In unten stehender Grafik (Abbildung 33) sind sehr deutlich die Partikel-Anstiege durch die Imprägniersprays zu erkennen, wobei nach Sprühen von Produkt 3 ("NANO-Imprägnol") die höchsten Werte erzielt wurden. Die Hintergrundkonzentration lag während des gesamten Messversuchs bei ca. 7.000 bis 8.000 P/cm<sup>3</sup>. Die regelmäßigen Peaks, die das Gerät TSI 3025 anzeigt, sind Artefakte und werden nicht bewertet. Nach dem Sprühen von Produkt 1 (Langzeit-Imprägnierer ohne Nanopartikel-Bezeichnung) erreichten die Konzentrationen Werte von 38.020 P/cm<sup>3</sup> (am TSI 3025) und 34.200 P/cm<sup>3</sup> (am TSI 3007), bei Produkt 2 (Imprägnierer ohne Nanopartikel-Bezeichnung) stiegen die Konzentrationen an beiden Geräten auf 32.000 bis 34.000 P/cm<sup>3</sup>. Nach Sprühen des NANO-Produktes (Produkt 3) wurde ein Spitzenwerte von 86.600 P/cm<sup>3</sup> am TSI 3025 erreicht, am TSI 3007 wurden zur selben Zeit 75.138 P/cm<sup>3</sup> gemessen. Da die Messwerte am TSI 3025 bei den jeweiligen

Höchstwerten nach den Sprühvorgängen etwas höher sind als am TSI 3007, waren zu diesen Zeitpunkten offensichtlich auch Nanopartikel < 10 nm vorhanden. Die Konzentrationen stiegen nur wenige Sekunden nach dem Sprühen an, und sanken innerhalb 5 bis 10 Minuten auf ihre Ausgangswerte zurück.

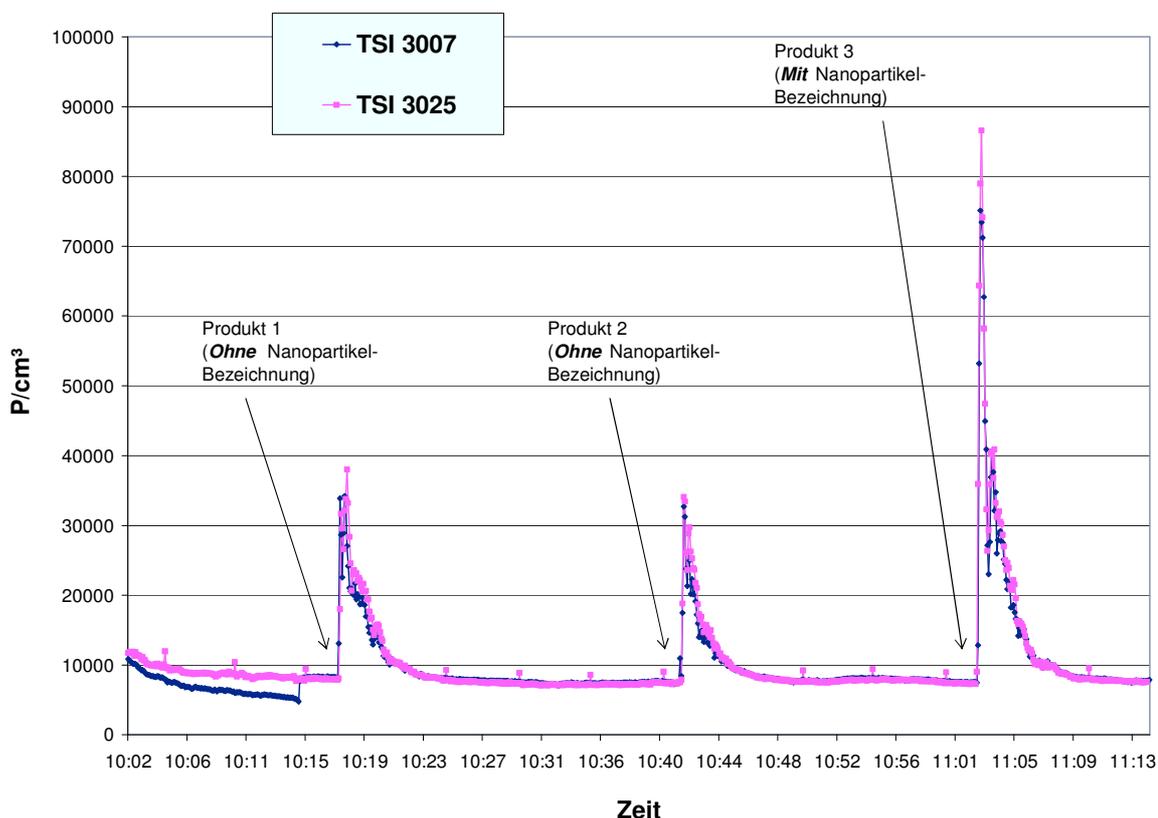


Abb. 33: Zeitlicher Verlauf ultrafeiner Partikel beim Sprühen verschiedener Imprägniersprays mit und ohne Nanopartikel-Bezeichnung im Labor-Abzug

#### Ultrafeine Partikel – Größenverteilung mit SMPS (TSI 3034)

Die Mehrheit der Konzentration noch vor dem ersten Sprühvorgang bildeten Partikel der Größe zwischen 40 und 50 nm. Nach dem Sprühen von Produkt 1 änderte sich diese Verteilung in Richtung der kleineren Partikel. Die höchsten Konzentrationen mit ca. 9.000 - 11.000 P/cm<sup>3</sup> erreichten nun Partikel der Größe zwischen 10 und 20 nm, wie in Abbildung 34a zu sehen ist. Durch Sprühen von Produkt 2 wurde eine ähnliche Verteilung erreicht. Die Größenverteilung nach Sprühen des Sprays **mit** Nano-Bezeichnung (Produkt 3) zeigt Abbildung 34b: Die Maximalwerte bilden hier sowohl die kleineren Partikel der Größe 10 bis 20 nm, als auch 30 bis 40 nm große Partikel.

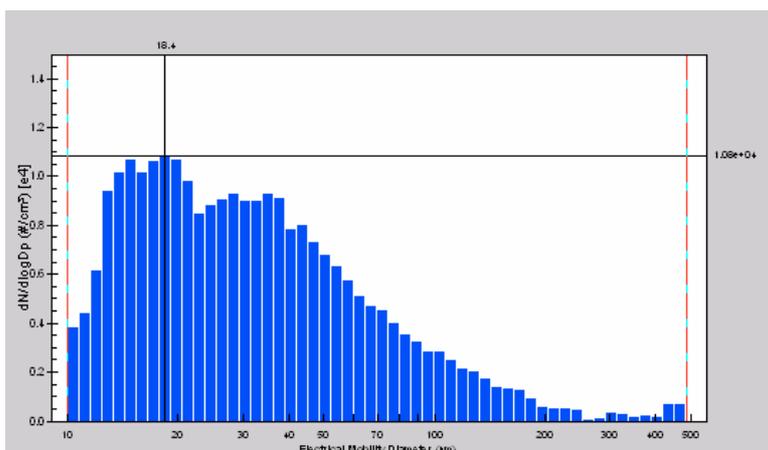


Abb. 34a: Momentaufnahme (10:18 Uhr bis 10:21 Uhr) der Größenverteilung ultrafeiner Partikel kurz *nach* Sprühen von **Produkt 1** (Langzeit-Imprägnierer *ohne* Nano-Bezeichnung) im Labor-Abzug

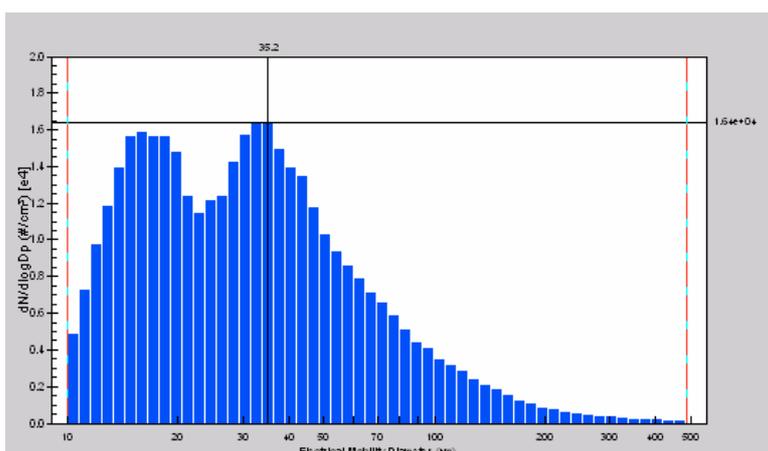


Abb. 34b: Momentaufnahme (11:03 Uhr bis 11:06 Uhr) der Größenverteilung ultrafeiner Partikel kurz *nach* Sprühen von **Produkt 3** (Imprägnierer *mit* Nano-Bezeichnung) im Labor-Abzug

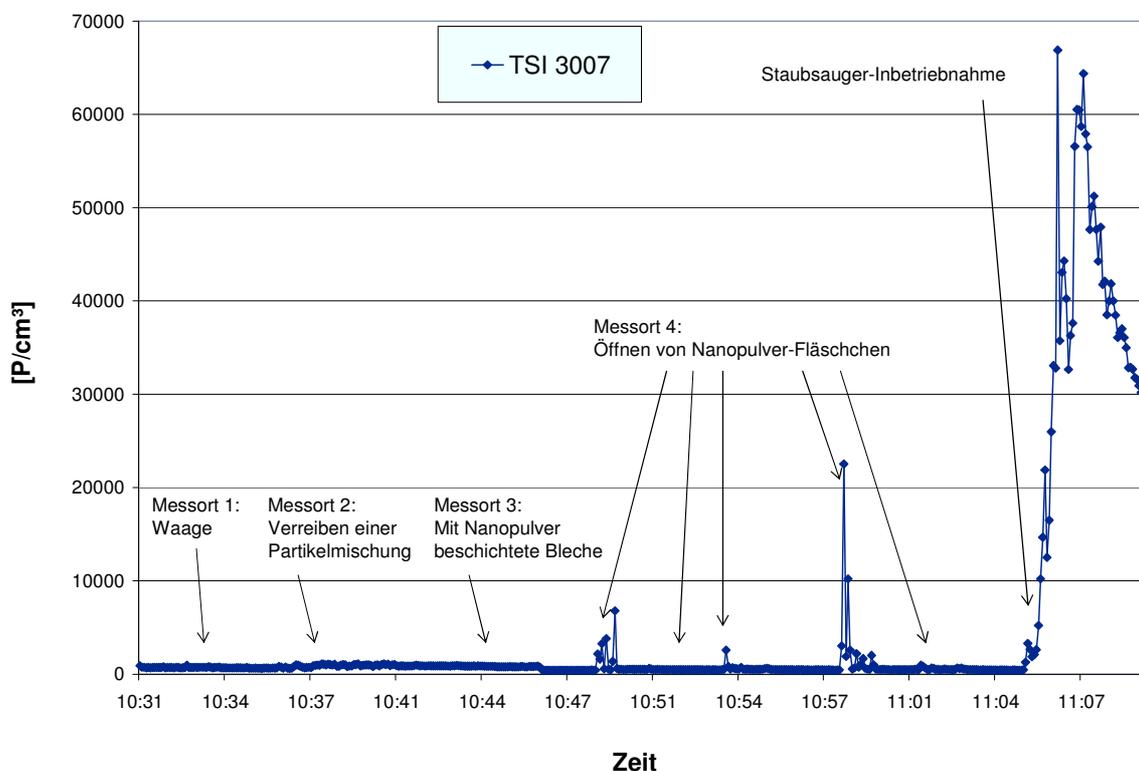
## 2.2.3 Partikelkonzentrationen am Arbeitsplatz

### 2.2.3.1 Messung in der Firma der Nanopartikelherstellung und -weiterverarbeitung

#### Ultrafeine Partikel - TSI 3007

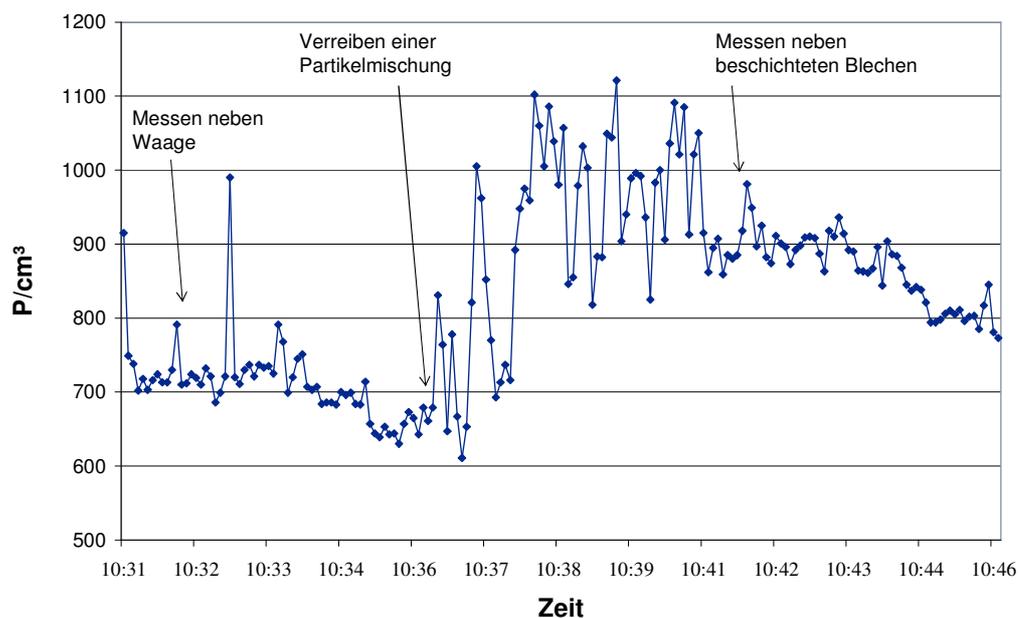
Der zeitliche Gesamt-Verlauf der Konzentrationen ultrafeiner Partikel, gemessen mit TSI 3007, während der unterschiedlichen nachgestellten Arbeitstätigkeiten ist in Abbildung 35a

dargestellt. Die Hintergrundkonzentration betrug über den gesamten Messzeitraum im ersten Laborraum ca. 700 bis 800 P/cm<sup>3</sup>, im benachbarten Labor ca. 400 bis 500 P/cm<sup>3</sup>.



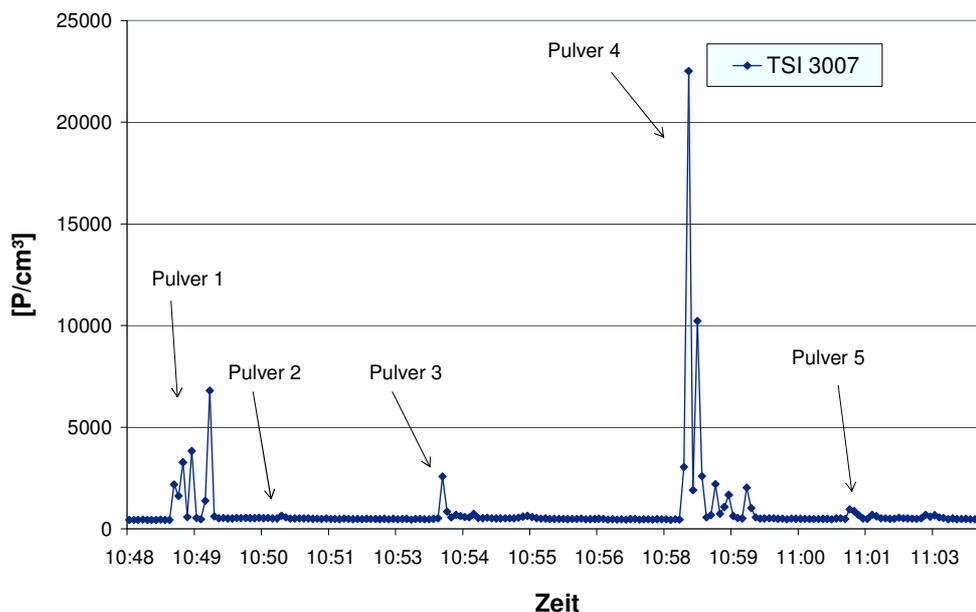
**Abb. 35a:** Zeitlicher Gesamt-Verlauf ultrafeiner Partikel während verschiedener nachgestellter Tätigkeiten bei der Nanopartikelherstellung

In der Abbildung wird deutlich, dass bei den ersten drei Messorten bzw. Tätigkeiten (Messen neben einer Waage für Partikelpulver, Verreiben einer Partikelmischung in einer Reibschale, Messen neben beschichteten Blechen) kaum Änderungen der Konzentration auftraten. Abbildung 35b zeigt einen Ausschnitt, der diese Tätigkeiten, die von 10:31 Uhr bis 10:47 Uhr stattfanden, gesondert darstellt. Beim Verreiben der Partikelmischung (Messort 2) schwankten die Konzentrationen vergleichsweise am Stärksten und stiegen von den anfänglichen Hintergrund-Werten von 600 - 800 P/cm<sup>3</sup> auf Werte bis 1.121 P/cm<sup>3</sup>.



**Abb. 35b:** Verlauf ultrafeiner Partikel bei den Messorten 1, 2 und 3 (die Pfeile zeigen jeweils auf den Beginn der Tätigkeit)

Die auffälligsten Peaks (siehe Abbildung 35a) wurden am Messort 4 durch das Öffnen der Flaschen mit Nanopartikel-Pulver verursacht, sowie durch den Staubsauger, der mit einer Konzentration von 66.883 P/cm<sup>3</sup> den Höchstwert erreichte. Die Konzentrationen, die beim Öffnen der Pulver-Fläschchen auftraten, werden gesondert in Abbildung 35c dargestellt: Während bei Pulver 2 und 5 nur sehr geringe Konzentrations-Erhöhungen auftraten (auf 640 P/cm<sup>3</sup> bei 2, auf 870 P/cm<sup>3</sup> bei 5), stiegen die Werte bei Pulver 1 auf 6.792 P/cm<sup>3</sup>, bei Pulver 3 auf 2.583 P/cm<sup>3</sup> und bei Pulver 4 auf 22.511 P/cm<sup>3</sup>.



**Abb. 35c:** Verlauf ultrafeiner Partikel bei Exposition von verschiedenen Nanopartikel-Pulvermischungen (Messort 4)

#### Staubpartikel – Grimm 1.108

Bei den gröberen Feinstaub-Partikeln ab einer Größe von  $0,30\ \mu\text{m}$  bis  $>20\ \mu\text{m}$  zeigten sich signifikante Erhöhungen der Partikelkonzentration nur bei Exposition durch die geöffneten Pulver-Flaschen. Bei den Messungen neben der Waage, beim Verreiben der Partikelmischung und neben den beschichteten Blechen wichen die Konzentrationen bei allen Partikelgrößen nicht von der Ausgangskonzentration ab. Die Hintergrundkonzentrationen lagen bei den kleineren Partikeln von  $0,30\text{-}0,40\ \mu\text{m}$  Größe bei  $4.000\text{-}6.000\ \text{P/L}$ , bei den Partikeln von  $0,40\text{-}0,50\ \mu\text{m}$  Größe bei  $700\text{-}1.000\ \text{P/L}$  und bei Partikeln der Größe  $0,50\text{-}0,65\ \mu\text{m}$  bei  $200\text{-}300\ \text{P/L}$ . Bei den größeren Partikeln ab  $0,65\ \mu\text{m}$  bewegten sich die Hintergrundkonzentrationen zwischen  $0$  und  $200\ \text{P/L}$ .

Abbildung 36 zeigt den Messverlauf der drei kleinsten Partikelgrößen. Bei der Pulvermischung 4 erreichten die Partikel mit einer Größe von  $0,40$  bis  $0,50\ \mu\text{m}$  den Höchstwert mit  $250.100\ \text{P/L}$ . Bei den anderen Pulvermischungen wurden Werte bis zu  $54.650\ \text{P/L}$  erreicht (Pulver 3, Partikelgröße  $0,50\text{-}0,65\ \mu\text{m}$ ).

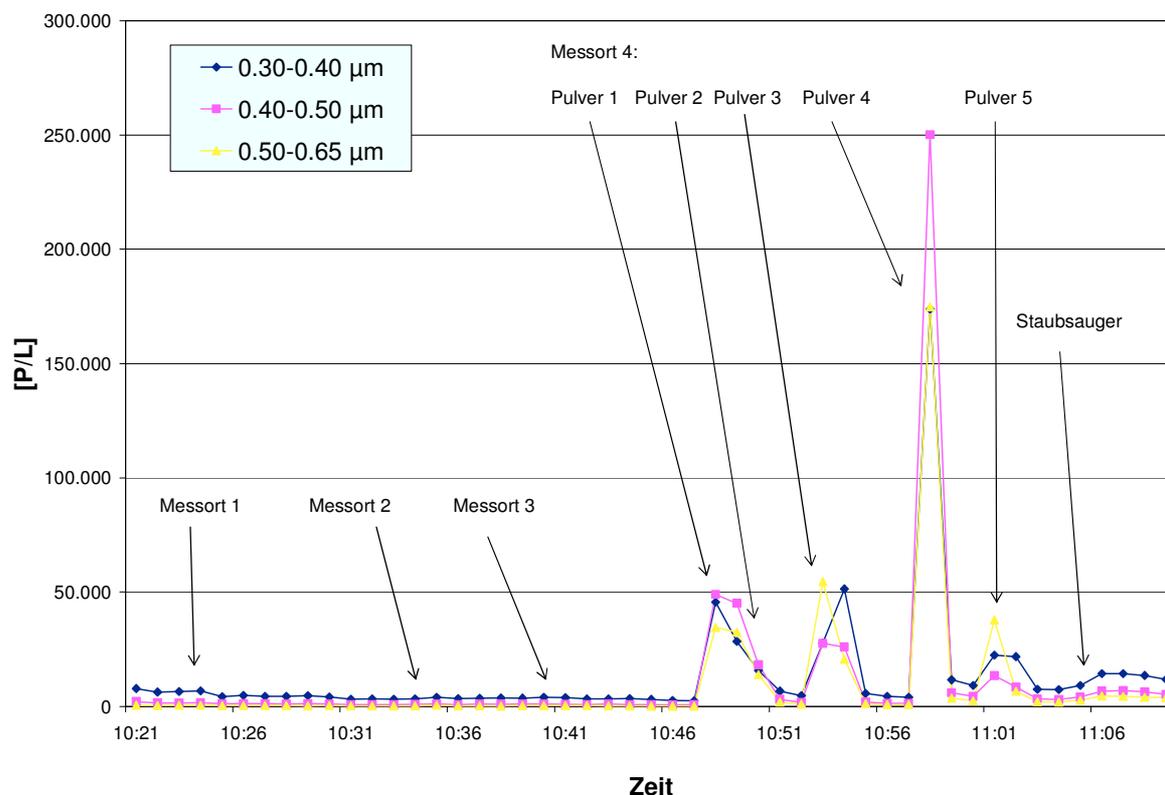


Abb. 36: Zeitlicher Gesamt-Verlauf feiner Staubpartikel der Größe 0,30 µm bis 0,65 µm während verschiedener nachgestellter Tätigkeiten bei der Nanopartikelherstellung

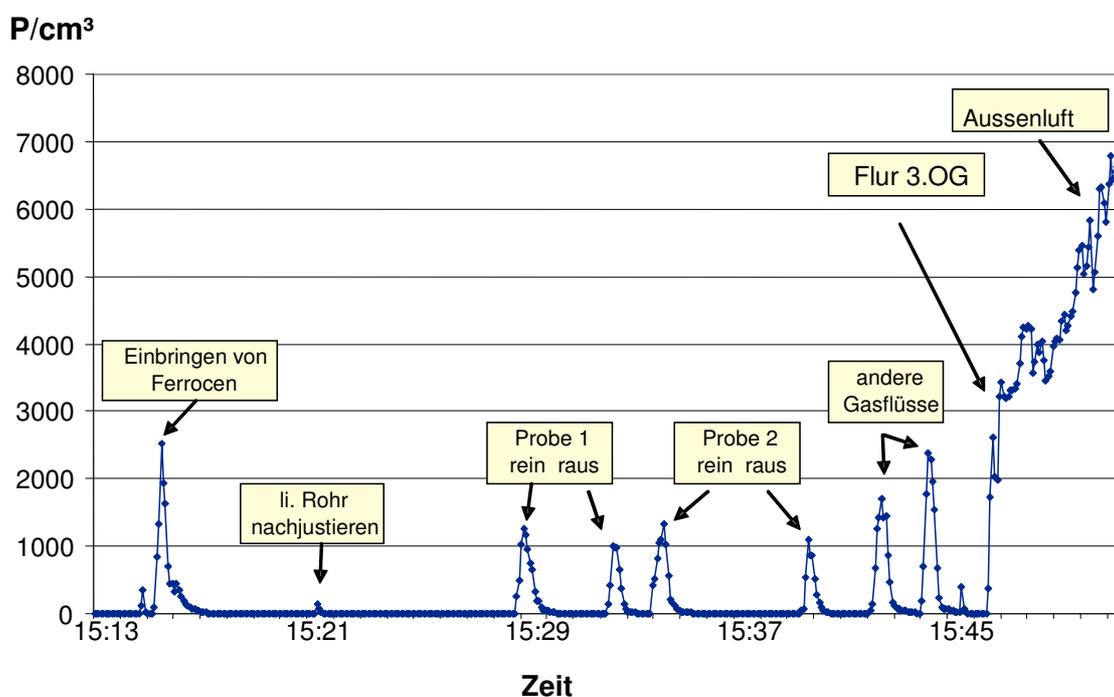
Bei den größeren Partikeln (in der Abbildung nicht mehr dargestellt) der Größe 2,0 bis 3,0 µm fanden sich die höchsten Konzentrationen mit einem Maximum von 100.902 P/L bei Exposition des Pulvers 5, bei den noch größeren Partikeln (Größe 5,0 µm bis >20 µm) bei Exposition des Pulvers 3.

### 2.2.3.2 Messung im Labor der LMU bei der SWCNT-Herstellung

#### Ultrafeine Partikel - TSI 3007

Der zeitliche Gesamt-Verlauf der Konzentrationen des TSI 3007 ist in Abbildung 37 dargestellt. Da der Raum mit einer sehr hohen Luftwechselrate betrieben wird, lagen die Partikelkonzentrationen generell unter 10 Partikel/cm<sup>3</sup>. Wie in der Abbildung ersichtlich ist, gab es bei den einzelnen Aktivitäten kurze Peaks bis ca. 2 500 Partikel/cm<sup>3</sup>. Überraschend war, dass bereits beim Einbringen des Ferrocens Nanopartikel emittiert wurden.

Zum allgemeinen Vergleich wurden die Messdaten auf dem Weg bis zum Außenbereich des Gebäudes auf der Straße mit abgebildet. Wie man sieht, sind die Konzentrationen ultrafeiner Partikel im Freien (stark befahrene Straße in Innenstadt) deutlich höher. Allerdings handelt es sich dabei nicht um künstlich hergestellte Spezies.



**Abb. 37:** Zeitlicher Gesamt-Verlauf ultrafeiner Partikel während verschiedener Vorgänge der SWCNT-Herstellung

### Staubpartikel – Grimm 1.108

Das Streulichtgerät zeigte in dem Messraum auf allen Kanälen von 0.30  $\mu\text{m}$  bis  $>20 \mu\text{m}$  keinerlei Konzentrationserhöhungen an. Dies galt auch während der oben genannten Aktivitäten.

## **2.3 Diskussion**

### **2.3.1 Diskussion allgemeiner Punkte**

In dieser Studie wurden vier elektrische Geräte, acht unterschiedliche Sprays und bestimmte Tätigkeiten an zwei Arbeitsplätzen als Partikel-Quellen untersucht. Da die Versuche stets unter anderen Versuchsbedingungen und an wechselnden Orten stattfanden und die Partikel-Quellen nur bedingt untereinander zu vergleichen sind, wird jeder Versuch eigenständig betrachtet. Einige allgemeine Punkte lassen sich aber vorab diskutieren.

#### **2.3.1.1 Stör- und Einflussfaktoren**

Bei den Versuchen in gewöhnlichen Räumen spielen Störfaktoren wie z.B. Einflüsse von Außen durch geöffnete Fenster oder Türen eine große Rolle. Es wurde zwar während der Messungen darauf geachtet, solche Störungen so gering wie möglich zu halten, sie ließen sich jedoch nicht gänzlich vermeiden (z.B. undichte Fenster). Auch physikalische Bewegung wie Gehen im Raum, welche Wallace et al. als nicht zu vernachlässigende Innenraumquelle vor allem für gröbere Partikelfraktionen (700 nm bis 10  $\mu\text{m}$ ) identifizierten ("personal cloud"), kann auf Partikelkonzentrationsänderungen eingewirkt haben (Wallace, 2000).

#### **2.3.1.2 Temperatur, Luftfeuchte, Luftaustauschrate**

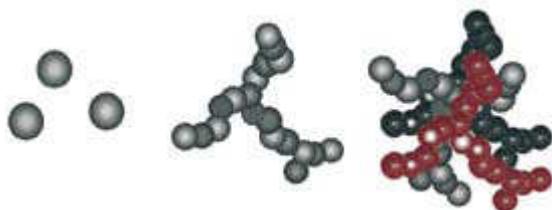
In dieser Arbeit wurden Umgebungsfaktoren wie Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Luftaustauschraten nicht berücksichtigt, da stets ähnliche oder gleiche Umgebungsverhältnisse vorlagen. Je nach Art und Zusammensetzung der Partikel können diese Faktoren jedoch einen Einfluss auf das Verhalten der Partikel haben. Aerosolpartikel beginnen ab einer bestimmten Luftfeuchtigkeit Tröpfchen zu bilden. Auch werden durch die Luftfeuchtigkeit Messinstrumente, die wie die hier benutzten CPC mit optischer Streuung arbeiten, beeinträchtigt (Wallace, 2000; Wallace and Howard-Reed, 2002). Diese Auswirkungen zeigten sich zwar in einer Studie von Wallace als geringfügig, sind aber zu erwähnen. Auch die Luftaustauschrate (Air Exchange Rate) hat Einfluss auf die Partikelkonzentration und wird in vielen Studien mithilfe einer Formel mit berechnet (Weichenthal, et al., 2007). Bei hohen Luftaustauschraten steigen im Vergleich zu niedrigeren Luftaustauschraten die Partikelkonzentrationen stärker an, wenn es keine direkte Innenraumquelle gibt, sinken aber auch stärker und schneller ab, wenn es eine Innenraumquelle gibt, da so die Luft schneller von Partikeln gesäubert wird (Wallace, 2000).

### 2.3.1.3 Herkunft der Partikel

Die exakten Quellen der Partikelemissionen bei Betrieb der elektrischen Geräte zu eruieren ist zum Teil schwierig. Beim Drucker wird die genaue Herkunft der Partikel aktuell stark diskutiert: Es werden sowohl Toner, Papier sowie Abrieb der Gerätematerialien vermutet. Beim Staubsauger wird als Partikelquelle der Motorabrieb angenommen. Bei Heißluftfön und Mikrowelle kann als Quelle mithilfe anderer Studienergebnisse die heiße Oberfläche in Betracht gezogen werden: Afshari et al. führten in einer Kammer Partikelmessungen während des Abbrennens einer Kerze, Zigarettenrauchens und der Inbetriebnahme eines Gasofens, Staubsaugers usw. durch (Afshari, et al., 2005). Interessant war hierbei die Entdeckung, dass heiße Oberflächen "sekundäre Partikel" produzierten. Als Quelle identifizierten sie Staub- und Schmutzteilchen, welche bei Kontakt mit heißen Oberflächen eine Emissionsquelle für Partikel darstellen. Die Akkumulation von Partikeln auf Gegenständen wie Lampen oder Heizstrahlern während das Gerät ausgeschaltet ist, kann in einer Partikelemission während der Inbetriebnahme resultieren (Pedersen, et al., 2003). Demnach ließen sich die in der vorliegenden Arbeit bei Betrieb der Mikrowelle und des Heißluftföns gemessenen Partikelkonzentrationen am Ehesten den sekundären verbrennungsbedingten Partikeln zuordnen. Die Frage nach der genauen Partikelquelle wird aber auch unter den einzelnen Punkten nochmals aufgegriffen.

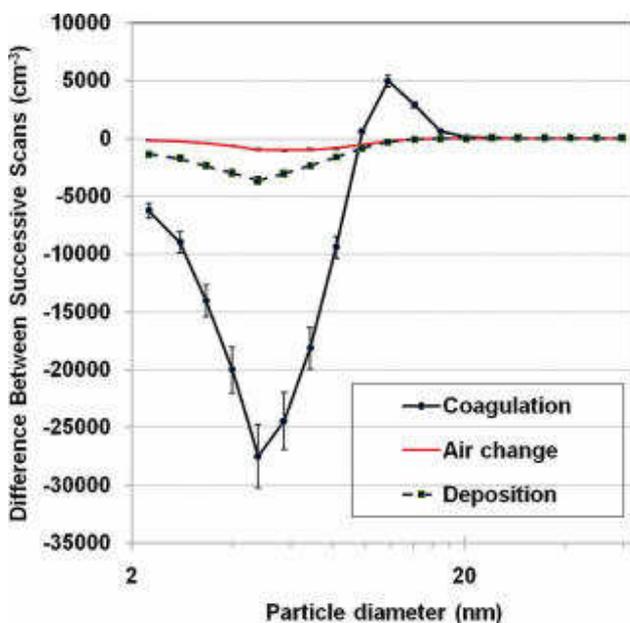
### 2.3.1.4 Zeitliche Veränderungen der Partikelkonzentrationen

Ein weiterer interessanter Punkt ist die Frage nach dem Verhalten der ultrafeinen Partikel und ihr Verteilen im Raum. Zum Teil sanken bei den Versuchen die erzeugten Partikel rasch von alleine wieder ab, wie bei der Messung des Staubsaugers, oder konnten durch Lüften schnell reduziert werden. Bei einigen Messungen hielten sich die Partikel jedoch hartnäckig im Raum. Erklärungen für das Sinken der Partikelkonzentrationen sind der Luftaustausch, die Koagulation der Teilchen und die Ablagerung der Partikel auf Oberflächen im Raum (Deposition). Je größer hierbei ein Teilchen ist, umso schneller ist seine Sinkgeschwindigkeit und umso schneller lagert es sich ab. Die Koagulation, die Zusammenballung kleinster Teilchen zu Agglomeraten und Aggregaten, kann zu einem Abfall der Partikelkonzentration führen, wenn die dadurch angewachsenen Teilchen so in ihrer ursprünglichen Zusammensetzung und Größe nicht mehr existieren und den oberen Messgrößenbereich der Messgeräte übersteigen (Afshari, et al., 2005). "Aggregate" bei Nanopartikeln bezeichnen eine durch starke chemische Bindungen aneinander haftende Gruppe weniger Partikel, "Agglomerate" sind Ansammlungen von Aggregaten, die vornehmlich von der schwächeren Van-der-Waals-Bindung zusammengehalten werden. Zwischen Aggregaten und Agglomeraten gibt es fließende Übergänge (siehe folgende Abbildung).



**Abb. 38a:** Nanopartikel Aggregate und Agglomerate ([www.bmbf.de](http://www.bmbf.de))

Wallace et al. sehen die Koagulation, welche durch Van-der-Waals-Kräfte und den Viskositätseffekt bedingt ist, als Hauptursache für die Größen- und Konzentrationsänderung der ultrafeinen Partikel (Wallace, et al., 2008). In Abbildung 38 b ist ein Vergleich der drei möglichen Mechanismen (Koagulation, Luftaustauschrates und Deposition) dargestellt, wie stark sie jeweils die Änderungen der Partikelkonzentrationen beeinflussen.



**Abb. 38b:** Durch Koagulation bedingter Partikelabfall bzw. -anstieg verglichen mit dem durch Deposition und Luftaustausch verursachten Partikelabfall; zu sehen ist das deutliche Vorherrschen der Koagulation (Wallace, et al., 2008)

Auch bei Dennekamp et al. findet sich die Koagulation als Hauptgrund für das Anwachsen der Partikel und die dadurch bedingte Konzentrationsänderung (Dennekamp, et al., 2001). Bei Seipenbusch et al. wurden Aerosole im Nano-Größenbereich sowie Hintergrund-Aerosole der Größe 0,1 bis 1 µm künstlich erzeugt und deren Interaktionen genau untersucht. Hierbei wurde neben der Zusammenballung der Nanopartikel-Aerosole untereinander auch die Kollision der Nanopartikel-Aerosole mit den größeren Hintergrund-Aerosolen beobachtet. So

entstehen binäre Agglomerate (Hintergrundpartikel mit NP beladen), was zu einer Veränderung der chemischen Beschaffenheit des Nanopartikel-Aerosols führt. Das an ein Hintergrundpartikel gehaftete Nanoteilchen bleibt auf diese Art und Weise aber dennoch chemisch erhalten und wird weiterhin luftgetragen transportiert - sozusagen unsichtbar, da es in der ursprünglichen Größenordnung durch die Messgeräte nicht mehr erfasst wird (Seipenbusch, et al., 2008).

In der vorliegenden Arbeit kann der Verbleib der Partikel meist nur vermutet werden: Bei einigen Messungen lassen sich Hinweise auf Koagulation finden, wie zum Beispiel bei der Messung des Staubsaugers, bei der sich die Konzentrationen nach einiger Zeit deutlich in Richtung der größeren Staubpartikelfraktionen verschieben. Meist ist das Sinken der Partikelkonzentration jedoch wohl auf den Luftaustausch zurückzuführen.

## **2.3.2 Diskussion der einzelnen Messungen**

### **2.3.2.1 Partikelemission bei Betrieb des Heißluftföns**

Der untersuchte Heißluftfön setzt bei Betrieb auf Stufe 2 auffallend viele Nanopartikel frei. Sie übersteigen den möglichen Messbereich des TSI 3025, der bei maximal  $100.000 \text{ P/cm}^3$  liegt. Aus der Aufzeichnung des TSI 3034, der die Anzahl der Partikel in unterschiedlichen Größenklassen anzeigt, geht hervor, dass die meisten Partikel im Größenbereich von ca. 20 nm liegen und bis zu  $1,6 \text{ Millionen P/cm}^3$  erreichen. Bei Betrieb auf Stufe 1 setzt der Fön nur minimal erhöhte Nanopartikel-Konzentrationen frei. Daraus lässt sich schließen, dass 300 Grad, welche der Fön auf Stufe 1 erzeugt, nicht ausreichen, um einen gleich starken Verbrennungsprozess wie bei Stufe 2 (hier werden 500 Grad erzeugt) in Gang zu setzen, der zur Entstehung der hohen Mengen Nanopartikel führt. Wie bereits unter 2.3.1.3 erwähnt, kann angenommen werden, dass es sich hier um eine verbrennungsbedingte Freisetzung ultrafeiner Partikel handelt, welche aus Schmutz- oder Staubteilchen, die sich auf der Oberfläche des Geräts befinden, durch die Hitzeeinwirkung entstehen. Bei Pedersen et al. zeigen sich zwar schon Partikelemissionen ab  $70^\circ \text{ C}$ , allerdings sind die Emissionen stark abhängig von der Zusammensetzung der Staubteilchen (Pedersen, et al., 2003). Auffallend ist auch, dass sich die hohen Konzentrationen sehr lange Zeit im Raum hielten und auch mithilfe von Lüften erst nach ca. 20 Minuten wieder auf die Ausgangswerte gesunken waren. Möglicherweise konnte durch eine hohe Partikelbelastung in der Außenluft keine ausreichende Luftaustauschrate erreicht werden. Abraham et al. beobachteten, dass in gewöhnlich durchlüfteten Räumen ein 50%-Abfall von ultrafeinen Partikeln (durch ein entzündetes Streichholz erzeugt) circa 20 bis 30 Minuten dauert, wofür Koagulation die Hauptursache ist (Abraham, et al., 2002).

### 2.3.2.2 Partikelemission bei Betrieb der Mikrowelle

Auch bei der Messung des Mikrowellenherdes lässt sich vermuten, dass es sich hierbei wohl ganz ähnlich verhält wie bei der Messung des Heißluftföns. Auch hier hängen sowohl die Anzahl der ultrafeinen Partikel als auch deren Größe sehr von der Leistungsstufe ab, mit der das Gerät betrieben wird. Bei Betrieb auf der Stufe "High" werden mit ca. 130.000 P/cm<sup>3</sup> um ein Vierfaches höhere Partikelkonzentrationen frei als auf Stufe "Medium High". Die entstehende Partikelgrößenfraktion liegt hier vor allem im Bereich zwischen 10-20 nm. Bei Betrieb auf Stufe "Medium High" werden überwiegend größere Partikel zwischen 30-50 nm frei. Ein weiterer auffälliger Punkt ist, dass Nanopartikel offensichtlich nur beim ersten Betrieb auf einer bestimmten Leistungsstufe freigesetzt werden. Dies ist wohl wie beim Fön auf einen Verbrennungsprozess bzw. die Hitzeeinwirkung auf kleine Schmutzteilchen zurückzuführen, wobei sekundäre Partikel entstehen. Der plötzliche Konzentrationsanstieg der größeren Staubpartikel (ab 0,30 µm, siehe Grimm-Verlauf) beim fünften Einschalttest, welche bis dahin keine nennenswerte Reaktion aufgezeigt haben, könnte durch einen Störfaktor, z.B. durch das Lüften, zu erklären sein. Möglicherweise ist der Anstieg jedoch auch durch Agglomeration der ultrafeinen Partikel bedingt. Da jedoch zum selben Zeitpunkt auch die ultrafeinen Partikel erneut leicht ansteigen, ist wohl die plausibelste Erklärung die Verbrennung bestimmter Schmutz- oder Essensteilchen, welche erst jetzt nach mehrmaliger Hitzeeinwirkung stattfindet und Partikel in genau diesem Größenbereich freisetzt. Dass die Größe der produzierten Partikel sehr stark abhängig ist von der Zubereitungsart (Braten, Kochen, Toasten oder im Ofen) und vom Gericht selber, zeigt sich deutlich in der Studie von Wallace. So erzeugt das Braten von Eiern oder Gemüse ultrafeine Partikel mit kleinerem Durchmesser als zum Beispiel das Backen von Kartoffeln im Ofen (Wallace, 2006). Im vorliegenden Experiment könnte die lang anhaltende und wiederholte Hitzeeinwirkung auf die Schmutzteilchen zu ähnlichen Mechanismen geführt haben, wie sie beim Anzünden und Brennen einer Kerze entstehen. Auch hier wächst die Partikelgröße an: Während beim Entzünden der Kerze vor allem ultrafeine Partikel < 100 nm erzeugt werden, entstehen, nach der "Rußphase" mit sehr hohen Emissionen, beim Auslöschten der Kerze ("Schwel- oder Glühphase") größere Staubpartikel > 400 nm (Fine, et al., 1999).

### 2.3.2.3 Partikelemission bei Betrieb des Staubsaugers

Die vom Staubsauger erzeugten Konzentrationen ultrafeiner Partikel zeigen bei beiden CPC-Messgeräten TSI 3007 und 3025 einen sehr ähnlichen Verlauf. Das bedeutet, dass es sich vor allem um Nanopartikel > 10 nm handelt. Die höchste Konzentration liegt bei 18.060 P/cm<sup>3</sup>. Bei einer vergleichbaren Studie von Afshari et al., bei der ein Staubsauger in einer Testkammer betrieben und gemessen wurde, wurde mit 21.400 P/cm<sup>3</sup> eine ähnliche

Konzentration an ultrafeinen Partikeln gemessen. Der Staubsauger wurde in dieser Studie ein weiteres Mal ohne Staubbeutel, Filter und Schlauch gemessen, um herauszufinden, ob der Motor oder der Staubbeutel die primäre Partikelquelle ist. Hierbei wurde eine deutlich höhere Konzentration von  $38.000 \text{ P/cm}^3$  erreicht. Afshari et al. schließen daraus, dass zum einen der Filter eine beträchtliche Anzahl der Partikel zurückhält und zum anderen, dass die Partikel vom Motor erzeugt werden, vor allem durch Kontakt und Funkenbildung zwischen Kommutator und Bürste (Afshari, et al., 2005). Auch in der vorliegenden Arbeit gibt es Hinweise darauf: Da bei verschlossenem Staubsauger-Ansaugschlauch der Motor stärker arbeitet und hierbei höhere Partikelkonzentrationen auftraten, kann angenommen werden, dass die Partikel durch die Motorleistung entstehen. Wie auch bei anderen untersuchten Geräten beobachtet wurde (z.B. Drucker), war auch hier der Konzentrationsanstieg bei der ersten Inbetriebnahme am höchsten und ging bei mehrmaliger Inbetriebnahme zurück. Dies kann durch die anfänglich starke Aufheizung und somit stärkere Leistung des Motors bedingt sein, wobei mehr Partikel entstehen. Eine weitere Studie, die zum Vergleich angeführt werden kann, führten Lioy et al. durch: Bei Tests mit elf handelsüblichen Staubsaugern wurde auch hier herausgefunden, dass neben feinen Partikeln auch ultrafeine Partikel  $> 0,01 \mu\text{m}$  (entspricht 10 nm) emittiert werden und dass der Motor die Emissionsquelle ist (Lioy, et al., 1999).

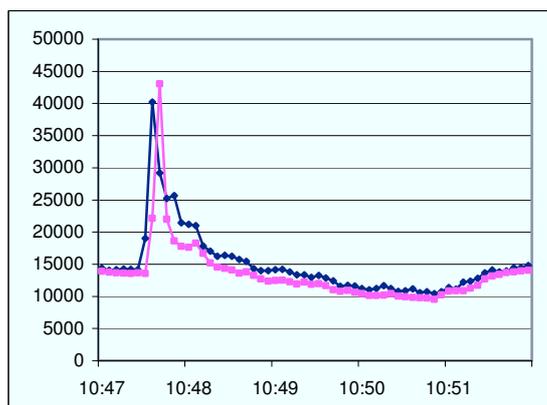
Das im vorliegenden Versuch sehr auffällige, äußerst schnelle Partikel-Absinken, das ohne Lüften und somit ohne hohen Luftaustausch geschah, lässt sich möglicherweise durch Koagulation erklären. Dies ließe sich aus dem Verlauf der etwas größeren Partikel, welche mit dem Grimm-Messgerät erfasst wurden, ableiten: Hier ist ein über den gesamten Messzeitraum stetig langsam ansteigender Verlauf erkennbar, welcher vor allem die Fraktionen der  $0,3 - 0,5 \mu\text{m}$  großen Partikel betrifft. Bei den größeren Partikelfraktionen  $> 2,5 \mu\text{m}$  muss auch die Staubaufwirbelung mit in Betracht gezogen werden, welche durch Tätigkeiten wie Reinigung, Staubsaugen, Umhergehen, Staubwischen verursacht wird und zu höheren Partikelkonzentrationen führt (Link B., et al., 2004; Long, et al., 2000).

#### **2.3.2.4 Partikelemission bei Benutzung verschiedener Produkte mit und ohne Nanopartikelbezeichnung**

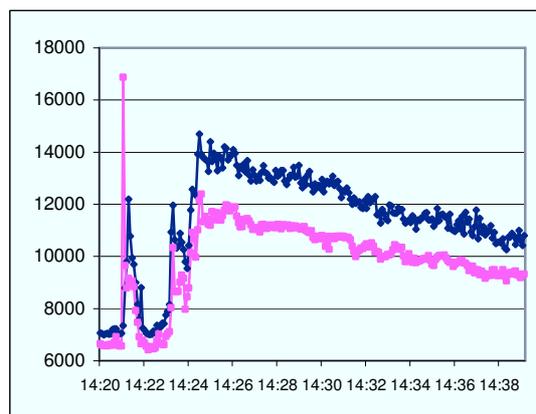
Sprays sind grundsätzlich Produkte, die durch das Sprühen Aerosole erzeugen, indem sie die Flüssigkeit in feinste Tröpfchen zerteilen. Aerosole sind fein verteilte, in einem Gas (üblicherweise der Luft) schwebende feste und/oder flüssige Teilchen. Da Sprays also immer die Innenraum-Konzentration von Aerosolpartikeln erhöhen, ist aus diesen Versuchen nicht exakt zu klären, ob es sich bei den gemessenen ultrafeinen Partikeln um die "gewöhnlichen"

flüssigen Schwebeteilchen, welche als Aerosol-Nebel aus jeder Spraydose entweichen, handelt es sich um die vom Hersteller zugesetzten industriell hergestellten Nanopartikel. Auch die Frage, ob überhaupt, wie vom Hersteller angegeben, Nanopartikel zugesetzt wurden, kann nicht beantwortet werden. Für die hierfür notwendigen genauen chemischen Partikel-Analysen fehlten die nötigen Messgeräte, auch würde dies den geplanten Rahmen der Arbeit übersteigen. Die Schwierigkeit, Nanopartikel und Aerosole zu unterscheiden, bereitet auch nach wie vor dem BfR und anderen Forschungseinrichtungen Probleme bei der Bewertung von Gesundheitsbeschwerden durch Nano-Sprays (siehe auch Einleitung, 1.2.4). Da nicht bekannt ist, ob toxische Effekte allein durch die Ausbringung als Aerosol verursacht werden oder ob mit dem Aerosol auch Nanopartikel in die Lungen gelangen und dort schädlich auf das Alveolargewebe einwirken, drängt das BfR darauf, die mögliche Beteiligung dieser Partikel dringend abzuklären.

Bei der ersten Versuchsreihe im Labor-Abzug setzen drei der fünf getesteten Nanoprodukte ultrafeine Partikel in hohen Konzentrationen frei. Es handelt sich hierbei vor allem um Partikel der Größe 10 – 20 nm. Nach genau gleichem Muster verhalten sich bei diesen drei Produkten auch die feinen Staubpartikel. Die beiden Sprays, die keine Konzentrationserhöhung der ultrafeinen Partikel verursachen, setzen jedoch geringe Mengen Staubpartikel der Größe 0,3 – 0,65 µm frei. Auffallend sind die sehr kurzzeitigen Peaks bei allen Testprodukten. Innerhalb Sekunden bis Minuten sinken die Partikel wieder auf ihre Ausgangswerte ab, ohne dies durch Lüften oder Abzug beschleunigen zu müssen. Ganz anders verhält es sich bei der zweiten Versuchsreihe, bei der realen Bedingungen simuliert werden. Hier halten sich die Partikel bei allen Produkten nach dem Sprühen bis zu zwanzig Minuten im Raum, bis sie wieder auf ihre ungefähren Ausgangswerte absanken. Folgende Grafiken zeigen gegenübergestellt die Konzentrationsverläufe desselben Produktes (Produkt 3), gemessen von TSI 3025 und TSI 3007, im Labor-Abzug sowie unter realen Bedingungen.



**Abb. 39a:** Verlauf ultrafeiner Partikel nach Sprühen von Nanoprodukt 3 (Dauer-Imprägnierer) im **Labor-Abzug**



**Abb. 39b:** Verlauf ultrafeiner Partikel nach Sprühen von Nanoprodukt 3 (Dauer-Imprägnierer) unter **realen Bedingungen**

Es ist schwierig, das schnelle oder langsame Absinken der Partikel durch ein spezielles Verhalten im Raum exakt klären zu wollen. Ein Aerosol ist ein dynamisches System und unterliegt ständigen Änderungen durch Kondensation von Dämpfen an bereits vorhandenen Partikeln, Verdampfen flüssiger Bestandteile der Teilchen, Koagulation kleiner Partikel zu großen oder durch Abscheidung an umgebende Gegenständen. Der Übergang zwischen diesen Kategorien ist fließend. Wenn Partikelquellen wie Sprays neben Nanopartikeln auch Dunstpartikel erzeugen, können die Teilchen durch die Kondensation von Dampf an den Partikeln anwachsen, was als Sinken der Partikelkonzentration angesehen wird (Afshari, et al., 2005). Bei den Versuchen dieser Arbeit ist wohl am ehesten anzunehmen, dass sich die entstandenen Aerosole bei der ersten Versuchsreihe (Abbildung 39a) in dem kleinen abgeschlossenen Labor-Abzug schneller und einfacher an die hier sehr nahe umgebende Oberfläche abscheiden, als das im offenen großen Raum bei der zweiten Versuchsreihe (Abbildung 39b) möglich ist.

Auffallend in den Grafiken ist außerdem, dass die Werte der Messgeräte TSI 3007 und TSI 3025 bei dem Versuch unter realen Bedingungen zum Teil stark voneinander abweichen. Beim Versuch im Abzug sind sie dagegen meist nahezu identisch. Während das TSI 3007 Partikel erst ab einer Größe von  $> 10$  nm erfasst, werden beim TSI 3025 bereits Partikel ab einer Größe von  $> 3$  nm angezeigt. Weichen also die Ergebnisse der beiden Geräte auffallend voneinander ab und sind die Werte, die vom TSI 3025 gemessen werden, höher, lässt sich daraus schließen, dass viele Partikel  $< 10$  nm vorhanden sind. Bei den Sprühvorgängen im offenen Raum unter realen Bedingungen wurden also auch sehr kleine Partikel  $< 10$  nm

erzeugt. Hierin lässt sich eventuell auch eine Erklärung für den langsamen Abfall der Partikel finden, da die Sinkgeschwindigkeit umso langsamer ist, je kleiner die Partikel sind.

Auch wurde gezeigt, dass dasselbe Produkt offenbar unter verschiedenen Bedingungen und unterschiedlichen Anwendungen andere Konzentrationen hervorruft. So erreicht bei der Testreihe im Labor-Abzug zunächst Produkt 1 die maximale Partikelanzahl, beim Sprühen auf das Polypropylenbrett ist es Produkt 4, das die höchsten Werte erzielt. Beim Sprühen unter realen Bedingungen werden von Produkt 3 die Maximumswerte erzeugt. Dies kann sowohl auf die verschiedenen Unterlagen, die unterschiedliche Länge der Sprühdauer oder auch auf den Druck, mit dem der Benutzer sprüht, zurückzuführen sein. Des Weiteren erzeugen alle Produkte im Abzug um ein Vielfaches höhere Partikelkonzentrationen als dieselben Produkte, wenn sie im offenen Raum gesprüht werden. Eine Erklärung hierfür ist, dass bei den Sprühversuchen im Raum der Abstand der Ansaugöffnungen zur Sprühflasche doppelt so groß war. Zudem ist es auf den Verdünnungseffekt in einem größeren und bewegten Luftvolumen zurückzuführen, da sich die Partikel im offenen Raum sofort verteilen und von Hintergrundpartikeln und Luftaustausch beeinflusst werden. Es herrschten also nie exakt gleiche Ausgangsbedingungen, so dass keine genauen Aussagen über die einzelnen Sprays und deren Inhalt an Nanopartikeln getroffen werden kann. Doch da auch der Normalverbraucher eine Regenjacke aufgrund der größeren Oberfläche länger einsprüht als kleinere Textilien, gibt die zweite Versuchsreihe reale Situationen so authentisch wie möglich wider.

Die Ergebnisse der dritten Versuchsreihe, bei der zwei Produkte ohne die Aufschrift "Nano" und ein Produkt mit dem Hinweis auf beinhaltenende Nanopartikel getestet wurden, gleichen den Werten der ersten Versuchsreihe im Laborabzug. Gleichermaßen steigen die Konzentrationen einige Sekunden nach den Sprühvorgängen rasch an und erreichen ca. 90.000 P/cm<sup>3</sup> bei Sprühen des mit "Nano" gekennzeichneten Produktes und ca. 40.000P/cm<sup>3</sup> bei Sprühen der nicht-nanohaltigen Sprays. Die *nicht-nanohaltigen* Produkte erreichen in diesem Versuch also ebenso hohe Werte wie im vorangegangenen Versuch andere *nanohaltige* Produkte bzw. als solche gekennzeichnete.

Geeignete Vergleichsstudien gibt es kaum. Afshari et al. testeten ein Air Freshener Spray, ein Limonen-Duftspray, welches sie in der Testkammer 20 Sekunden versprühten (Afshari, et al., 2005). Dieses ohne Zusatz von Chemikalien, Nanopartikeln oder Treibgasen hergestellte Duftspray erzeugte eine Konzentration ultrafeiner Partikel von circa 30.000 P/cm<sup>3</sup>. Die Konzentration der größeren Partikel > 0,3 µm stieg mit einiger Verzögerung an, gleichzeitig sanken die ultrafeinen Partikel ab. Hier wird ein Anwachsen der Partikel durch Kondensation von Dunst auf den Partikeln vermutet. Diese Entwicklung zeigt sich bei den Versuchen der

vorliegenden Arbeit nicht. Hier folgen auch die Fraktionen der gröberen Staubpartikel  $> 0,3 \mu\text{m}$  exakt dem Muster der ultrafeinen Partikel. Es wurde hier zwar nicht so lange abgewartet (die Verzögerung trat bei Afshari et al. erst nach knapp einer Stunde ein), allerdings zeigt sich auch keinerlei Tendenz in diese Richtung. Die Partikelanzahl aus der Studie von Afshari et al. hingegen ist den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit sehr ähnlich. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass es sich bei den gemessenen Konzentrationen wohl eher um Aerosole im ultrafeinen Größenbereich handelt als um die künstlich zugesetzten Nanopartikel.

Abschließend lässt sich nur mit Gewissheit sagen, dass der Verbraucher beim Gebrauch verschiedener Sprays einer hohen Anzahl an ultrafeinen Partikeln ausgesetzt ist. Da jedoch nicht bekannt ist, ob es sich um Aerosole im ultrafeinen Bereich oder um die künstlich zugesetzten Nanopartikel handelt und ob diese Schaden anzurichten vermögen, lässt sich das Risiko einer Gesundheitsgefährdung nicht abschätzen. Um die Exposition so gering wie möglich zu halten sollte dem Verbraucher empfohlen werden, in sehr großen Räumen zu sprühen, nach dem Sprühen aus dem Raum zu gehen und gut zu lüften oder bestenfalls die Anwendung direkt im Freien vorzunehmen.

### **2.3.2.5 Partikelemissionen am Arbeitsplatz**

Auch die beiden Messungen am Arbeitsplatz, in der Firma der Nanopartikelherstellung und im Labor bei der SWCNT-Herstellung, zeigen sehr interessante Verläufe an. In beiden Fällen war zu sehen, dass dank der vorgenommenen Schutzmaßnahmen, insbesondere aufgrund der hohen Luftaustauschrate durch die Lüftungsanlage, die Hintergrundkonzentration sowie die entstehenden Nanopartikel-Konzentrationen vergleichsweise niedrig gehalten werden konnten. Im Vergleich zu alltäglichen Gerätschaften (als ein Staubsauger in Betrieb genommen wird) bzw. zur Außenluft in der Stadt (Vergleichs-Messung auf der Straße) sind die Konzentrationen am Arbeitsplatz gering. Allerdings handelt es sich hierbei nicht um künstlich hergestellte Spezies. Beim Öffnen der Glasrohre bei der SWCNT-Produktion traten kurzzeitige Konzentrationen bis zu  $2.500 \text{ P/cm}^3$  auf. Bei der Firma der Nanopartikel-Herstellung traten erwähnenswerte Konzentrationserhöhungen beim Öffnen der Pulverfläschchen auf. Diese waren mit zum Teil über  $22.000 \text{ P/cm}^3$  sehr hoch. Hier ist jedoch zu erwähnen, dass die nachgestellten Tätigkeiten für Versuchszwecke übertrieben waren (starkes Schütteln der Fläschchen vor dem Öffnen), da normalerweise bei diesen Arbeitsvorgängen vorsichtiger und im Abzug gearbeitet wird.

Obwohl mit dem Messgerät nur die Partikelanzahl, nicht die Größenverteilung gemessen wurde, kann man davon ausgehen, dass es sich bei der SWCNT-Herstellung bei den gemessenen ultrafeinen Partikeln um Nanotubes handelt. Einen möglichen Hinweis darauf

gibt auch der Vergleich, dass hier, im Gegensatz zu der Messung in der Firma der Nanopartikel-Herstellung, keinerlei Konzentrationsanstieg der feinen Partikel  $> 0,30 \mu\text{m}$  gemessen wurde.

Eine Studie der Bundesanstalt von Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin kommt zu dem Ergebnis, dass im direkten Arbeitsumfeld, wo Nanopartikel, Nanofasern oder Nanopulver hergestellt und aufbereitet werden, keine signifikante Erhöhung der Nanopartikel-Anzahl vorliegt, solange die Schutzmaßnahmen (Arbeiten in geschlossenen Systemen, Abzugshaube) eingehalten werden (Plitzko, 2009). Auch Messungen in einer Fulleren-Fabrik im Rahmen einer Studie in Japan ergaben während verschiedener Arbeitstätigkeiten keine auffallende Erhöhung der Partikelfraktion  $< 50 \text{ nm}$  (Fullerene sind sphärische Moleküle aus Kohlenstoffatomen). Erst bei Betrieb eines Staubsaugers stiegen die Partikelkonzentrationen an (Fujitani, et al., 2008). Auch andere Studien am Arbeitsplatz zeigen, dass nicht die Mitarbeiter der künstlichen Nanopartikelproduktion, sondern vor allem Mitarbeiter an Arbeitsplätzen, an denen ultrafeine Partikel als Nebeneffekt entstehen, exponiert sind. So sind zum Beispiel das Personal im Operationssaal durch Elektrokauterisation (Brüske-Hohlfeld, et al., 2008), Arbeiter beim Bau von Asphaltstraßen (Elihn, et al., 2008) oder einer Raffinerie in der Nähe von Brennöfen (Miller, et al., 2010) sehr hohen Konzentrationen ultrafeiner Partikel ausgesetzt.

Die bisher eingesetzten Schutzmaßnahmen (Maske, Arbeiten im Abzug) der hier untersuchten Arbeitsplätze scheinen ausreichend, allerdings sollten diese bei der SWCNT-Herstellung auch bei der Einführung des Katalysators verwendet werden, da bereits hier offensichtlich Nanopartikel freigesetzt werden.

#### **2.3.2.6 Partikelemission bei Betrieb des Druckers**

Der Drucker als Vorbereitung für den zweiten Teil der Arbeit soll als letzter Punkt diskutiert werden. Bei der Messung in der Klimakammer ist deutlich zu sehen, dass das untersuchte Gerät beim Drucken ultrafeine Partikel emittiert. In Vorversuchen (hier nicht aufgeführt) waren verschiedene Drucker getestet und dieses Modell als auffälligste Emissionsquelle identifiziert worden. In unmittelbarer Nähe des Druckers (0,5 m) werden die höchsten Konzentrationen gemessen, in weiterer Entfernung von der Partikel-Quelle (1,5 m und 3,0 m) ist der Konzentrationsanstieg geringer. Auffallend ist jedoch die geringere Partikelkonzentration beim "4. Druckvorgang". Hier wurde in gleicher Position und somit im selben Abstand von der Partikelquelle wie beim "1. Druckvorgang" gemessen. Die höchsten

Konzentrationen werden also freigesetzt, wenn das Gerät gerade erst angestellt wird und zum ersten Mal nach längerer Pause benutzt wird. Während des Druckvorganges ist eine konstante weitere Konzentrationserhöhung zu beobachten. Weiter ist zu erwähnen, dass die Konzentration ohne Luftaustausch durch die Klimaanlage offensichtlich lange erhöht bleibt, was an dem nur langsamen Absinken zu sehen ist.

Gute Vergleichsmöglichkeiten bieten hierzu die bereits erwähnten Studien der Universität Gießen (Mersch-Sundermann, 2008) und die Studie des Umweltbundesamtes (Bake and Moriske, 2006), sowie eine ähnliche Studie, bei der in einer Versuchskammer verschiedene Drucker auf ihre Emissionen hin untersucht wurden (Schripp, et al., 2008). Der hohe Ausstoß ultrafeiner Partikel bei Beginn des Druckvorgangs wird auch in diesen Druckeremissions-Studien beobachtet und als "*Initialer Burst*" bezeichnet. Eine Erklärung kann hierfür nicht gegeben werden. Bake und Moriske beobachten jedoch bei einigen Druckern, dass schon das elektrische Anschalten eine Partikelemission hervorruft und vermuten den thermischen Prozess als Ursache hierfür. Dies kann auch eine Erklärung für die vergleichsweise geringen Konzentrationen bei kurz aufeinander folgenden wiederholten Druckvorgängen, wie sie in der vorliegenden Arbeit zu sehen sind, sein. Die nur langsame Abnahme der Partikelkonzentration wird auch bei der Pilotstudie von Mersch-Sundermann beschrieben. Er beobachtete sehr variable Verläufe: Einige Drucker verursachten eine zeitlich eng begrenzte Emission (< 1 Minute), andere Drucker hingegen nur langsam abfallende, bis zu einer Stunde andauernde Emissionen. Bei der hier vorliegenden Messung wurde jeweils kurz nach den Druckvorgängen die Klimaanlage eingeschaltet, trotzdem wird auch hier ein ähnlich variables Verhalten der Partikelkonzentrationsabfälle deutlich (vgl. Abbildung 15, 2. und 4. Druckvorgang).

Eine Verschiebung der Partikelgrößenspektren hin zu größeren Partikeln nach den Druckvorgängen, wie sie bei Bake und Moriske beschrieben wird und als Hinweis auf Agglomeration gedeutet wird, kann in dieser Arbeit nicht beobachtet werden. Hier steigen die Partikel der größeren Fraktionen gleichzeitig mit den ultrafeinen Partikeln leicht an. Auch Schripp et al. vermuten Koagulation und Deposition als Ursache für den Abfall der Partikel. Als zusätzliche Einflüsse auf die Partikel werden die träge Impaktion auf Oberflächen, Diffusion und elektrostatische Anziehung angegeben (Schripp, et al., 2008).

Genauer als Bake und Moriske untersuchten Schripp und Mitarbeiter auch Geräte derselben Herstellermarke untereinander. Und auch hier zeigten sich für Geräte desselben Herstellers oder derselben Produktserie unterschiedliche Emissionsverhalten: Beim wiederholten Druck von nur einer Seite nahmen bei einigen Druckern die Konzentrationen ab, bei anderen Geräten dagegen stiegen sie an. Auch zeigten einige Drucker eine lineare Korrelation

zwischen der Anzahl der bedruckten Seiten und der Partikelkonzentration, bei anderen zeigte sich eine hohe Anzahl ultrafeiner Partikel nur beim initialen Druck und konnte auch durch eine größere Anzahl bedruckter Seiten nicht mehr erhöht werden. Ebenso wie in anderen Studien wird auch hier der Toner nicht als einzige Quelle vermutet. Bei Versuchen an einem Gerät wurden die Anzahl an bedrucktem Papier und die Tonerdeckung verändert. Es zeigte sich, dass im Gegensatz zur Menge des bedruckten Papiers eine Erhöhung der Tonerdeckung keinerlei Einfluss auf die Partikelkonzentration hat. Ein weiterer Grund, der bei Schripp et al. angeführt wird, ist, dass reiner Tonerstaub eher Partikel der größeren Fraktionen produziert. In einer Zusammenfassung von Wensing et al. wird die hohe Temperatur in der Fixiereinheit des Druckers als Hauptquelle von VOC/SVOC-Emissionen vermutet. Die Autoren folgerten, dass diese Emissionen durch Kondensationsprozesse zu Tröpfchenbildung führen und diese Tröpfchen dann im Partikelzähler als Partikel erfasst werden. Als weiterer Hinweis darauf, dass es sich bei den erfassten Nanopartikeln nicht um Tonerpartikel handelt, wird angegeben, dass in anderen Experimente auch Laserdrucker ohne Toner oder Papier ultrafeine Partikel emittierten (Wensing, et al., 2008). In der Studie von Mersch-Sundermann et al. ergaben vergleichende elektronenmikroskopische Analysen, dass mehr als 90 % der Partikel, die beim "Initialen Burst" erzeugt werden, vermutlich aus bisher unbekanntem flüchtigen Substanzen bestehen (Kondensationspartikel). Doch auch laserdruckerspezifische Komponenten (so genannte Hüllen) spielen wohl eine Rolle (Mersch-Sundermann, 2008).

In Zusammenschau der erwähnten Studien und der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messung kann auch hier vermutet werden, dass die hohen Konzentrationen ultrafeiner Partikel durch das Zusammenspiel elektrischer, mechanischer und thermischer Prozesse beim Druckvorgang aus Toner- und Papierstäuben sowie aus Abriebprodukten von Gerätematerialien entstehen.

### **2.3.3 Diskussion der Alltagsrelevanz**

Eine zentrale Fragestellung dieser Arbeit ist die Bedeutung der Ergebnisse hinsichtlich ihrer Alltagsrelevanz und die Frage, wie die Ergebnisse im Vergleich mit anderen Partikelbelastungen des Alltags in Arbeit, Schule, Büro und zu Hause zu werten sind. Alle in dieser Arbeit untersuchten Partikelquellen weisen deutlich erhöhte Emissionen an feinen und ultrafeinen Partikeln auf. Bei Betrieb der Mikrowelle und des Druckers wurden Werte über  $100.000 \text{ P/cm}^3$  erreicht, ebenso beim Sprühen mit einem der ausgewählten Nanoprodukte. Bei Betrieb des Heißluftföns stieg die Konzentration sogar auf über  $1.000.000 \text{ P/cm}^3$  an. Bei Betrieb des Staubsaugers wurden hingegen nur Höchstwerte bis  $18.000 \text{ P/cm}^3$  gemessen. Zum Vergleich: Die Durchschnittswerte in Wohnräumen ohne aktive Emissionsquellen liegen bei ca.  $2.500 \text{ P/cm}^3$ . Erst wenn Partikelquellen aktiv sind, steigen sie auf  $35.000$  bis

50.000 P/cm<sup>3</sup> (Wallace, 2006). Die Hauptquellen der Innenraumpartikelbelastung hierbei (Rauchen von Zigaretten, Brennen einer Kerze, verschiedene Kochaktivitäten) erzeugen vereinzelt bisweilen Konzentrationen über 200.000 P/cm<sup>3</sup> (Afshari, et al., 2005; Dennekamp, et al., 2001; Wallace and Ott, 2010). Messungen in bayerischen Schulräumen ergaben Teilchenkonzentrationen von 2.622 bis 12.145 Partikel/cm<sup>3</sup> (Fromme H., et al., 2007). Auch Studien des Landesgesundheitsamtes Baden-Württemberg ergaben in Schulen als Mittelwert Partikelkonzentrationen von 10.200 P/cm<sup>3</sup>, in Wohnungen wurden Durchschnittskonzentrationen von > 20.000 P/cm<sup>3</sup> gemessen. Maximalwerte bei bestimmten Aktivitäten (v.a. Kochen) erreichten knapp 400.000 P/cm<sup>3</sup> (Link B., et al., 2004). Vergleichend nun auch die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen am Arbeitsplatz: Bei der ersten Arbeitsplatz-Messung (s. 2.2.3.1) wurden bei vereinzelt Tätigkeiten Höchstwerte bis 22.000 P/cm<sup>3</sup> erreicht, bei der zweiten Arbeitsplatz-Messung (s. 2.2.3.2) Werte bis 2.500 P/cm<sup>3</sup>.

Die Emissionen der in dieser Arbeit gemessenen elektrischen Alltagsgeräte und der Sprays liegen nur gering unter den Konzentrationen, welche in den genannten Studien durch Haupt-Innenraumquellen, insbesondere Kochen, hervorgerufen werden. Sie liegen deutlich über den Durchschnittswerten anderer Studien in Innenräumen sowie über den Werten an den Arbeitsplätzen der Partikelherstellung. Natürlich spiegeln die Ergebnisse an zwei Arbeitsplätzen und die Konzentrationen einiger weniger Partikelquellen keine allgemeine Situation wider. Doch es lässt sich die Tendenz und Verteilung, in welchen Bereichen und in welcher Größenordnung sich die Konzentrationen bewegen, ableiten. Und da die hier untersuchten Geräte, Produkte und Tätigkeiten allesamt gewöhnlich und von jedermann oft benutzt bzw. durchgeführt werden, spiegeln sie eine relevante Alltagspartikelbelastung wider. Insgesamt lassen sich die gemessenen Konzentrationen mit denen anderer Studien vergleichen und sind somit ebenso als hoch einzustufen und durchaus von Belang.

Die hier durchgeführten Messungen sind reine Partikelanzahl-Messungen, die lediglich die Quantität der Partikel wiedergeben, jedoch keine Aussage über die Beschaffenheit, die chemische und physikalische Zusammensetzung, machen. Es ist nur sehr wenig darüber bekannt, wie sich Partikel der unterschiedlichsten Quellen verhalten und wie sie auf den menschlichen Organismus wirken. Eine Studie in Los Angeles fand zum Beispiel heraus, dass Zellmutagenität vor allem auf Emissionen von Gasanwendungen und –verbrennungen in der Luft zurückzuführen ist, mehr noch als auf Diesel- und Autoemissionen. Daher kann zu Recht vermutet werden, dass ultrafeine Partikel von Innenraumquellen besonders schädliche gesundheitliche Auswirkungen haben können (Hannigan, et al., 2005). Vor allem da Innenraumkonzentrationen zum Teil um ein Vielfaches über den Konzentrationen in der

Außenluft liegen und sich viele Leute die meiste Zeit in Innenräumen aufhalten, können Innenraumquellen eine wichtige Rolle bei der Entstehung von Krankheiten spielen (Wallace, 2006). Eindeutige Rückschlüsse auf mögliche gesundheitliche Risiken der Partikel, wie sie in der Einleitung ausführlich beschrieben werden, sind im Rahmen der vorliegenden Arbeit aber nicht möglich.

Im Vergleich mit anderen Innenraumquellen wird bei Wallace und Ott ein Laserdrucker als vergleichsweise geringe Emissionsquelle angegeben (Wallace and Ott, 2010). Dies kann durch die vorliegende Untersuchung mit einer Partikelkonzentration über  $130.000 \text{ P/cm}^3$  nicht bestätigt werden. Auch nimmt der Drucker eine Sonderrolle ein, da er als Büroausstattung nicht nur privat und somit nur für kurze Zeit genutzt wird, sondern viele Büromitarbeiter sich seinem "Dunstkreis" täglich acht Stunden ausgesetzt sehen. Daher wird er immer mehr in der Öffentlichkeit diskutiert- und soll deshalb im zweiten Teil der Arbeit genauer untersucht werden.

## **3 Studienteil B – Durchführung einer kontrollierten Probanden-Exposition gegenüber Emissionen aus Laserdruckern (Machbarkeitsstudie)**

### **3.1 Fragestellungen**

Die allgemeinen Ziele dieser Untersuchung, die als Machbarkeitsstudie für ein noch in der Planung befindliches Projekt diente, wurden bereits in der Einleitung dargestellt. Diese Studie soll die Auswirkungen testen, die durch Emissionen aus Laserdruckern im menschlichen Organismus hervorgerufen werden. Die hierfür zu erhebenden Parameter waren noch nicht gänzlich festgelegt worden. Deshalb sollte ein mögliches Studienszenario durchgespielt werden, um dabei auftretende Probleme, Fragen und Unklarheiten aufzudecken. Zudem sollte der Antrag für die Ethikkommission gezielt vorbereitet werden. Konkrete Fragestellungen waren:

- Wie lange bzw. über wie viele Seiten sollte ein Druckvorgang laufen, um eine möglichst hohe und konstante Partikelanzahl in der Kammer aufrecht zu erhalten und um jeden Probanden der gleichen Partikelkonzentration auszusetzen?
  - Wie lange ist ein Aufenthalt in der Kammer für die Probanden möglich? Wird der Aufenthalt durch die räumliche Enge, die Druckeremissionen, stickige Luft oder sogar möglicherweise auftretende Symptome limitiert? Können sich zwei Probanden gleichzeitig problemlos in der Kammer aufhalten?
  - Wie viel Zeit muss für den Untersuchungsablauf eines einzelnen Probanden eingeplant werden und wie viele Probanden pro Tag können untersucht werden? Wie ist insgesamt der zeitliche Aufwand einzuschätzen?
  - Welche Tendenz zeigten die erhobenen Parameter auf? Sind weitere ausführlichere Untersuchungen nötig?
- Konnten bei den Untersuchungen valide und reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden?

## 3.2 Material und Methoden

### 3.2.1 Auswahl der Studienteilnehmer

An dem Versuch nahmen fünf freiwillige, gesunde Probanden teil. Ein männlicher Teilnehmer und die vier weiblichen Teilnehmerinnen waren zwischen 23 und 29 Jahre alt. Sie alle verneinten Asthma und sonstige Lungenerkrankungen sowie aktuelles Unwohlsein oder akute Infektanzeichen. Auch war bei keinem der Teilnehmer eine Allergie bekannt. Zwei der Probandinnen waren Raucherinnen, die anderen drei Teilnehmer/innen rauchten seit ca. einem Jahr nicht mehr. Drei der Teilnehmer sollten den hohen Konzentrationen ultrafeiner Partikel eines Nanopartikel-emittierenden Druckers exponiert werden, die anderen beiden dienten als Kontrollgruppe. Sie wurden dem gleichen Ablauf unterzogen, bei ihnen kam jedoch in der Klimakammer ein Druckgerät zum Einsatz, das kaum Nanopartikel freisetzt.

### 3.2.2 Partikelquelle in der Kammer

Als Quelle für ultrafeine Partikel fungierten zwei unterschiedliche Laserdrucker. Diese wurden im Vorfeld bereits auf ihren Partikelaustritt hin getestet. Der Drucker HP Laser Jet 2430tn wurde als sehr starke Emissionsquelle identifiziert: Bei einer vorangegangenen Messung in der Klimakammer (s. Teil A, 2.2.1.1) wurde beim Druck von 259 Seiten ein Höchstwert von 132.710 ultrafeinen Partikeln pro  $\text{cm}^3$  erreicht. Bei wiederholten Druckvorgängen derselben Messung lag die Anzahl ultrafeiner Partikel bei 40.000 bis 50.000 Partikel/ $\text{cm}^3$ . Dieser Drucker soll im Folgenden als "*high emitter*" bezeichnet werden, in Anlehnung an die auch in anderen Studien übliche Einteilung für Drucker und Kopierer, die ultrafeine Partikel emittieren (siehe Einleitung, 1.4.3). Der Laserdrucker HP Laser Jet 2100 zeigte kaum Konzentrationserhöhungen der ultrafeinen Partikel an und diente somit für die Kontrollgruppe als "scheinbare" Partikelquelle. Er wird in der weiteren Arbeit "*low emitter*" genannt.

Auch die größeren Partikel der Staubfraktion ( $> 300 \text{ nm}$ ) wurden bei den Versuchen erfasst, um den Gesamt-Partikelaustritt berücksichtigen zu können. Mit folgenden Messgeräten wurden in der Klimakammer die Partikelkonzentrationen gemessen: **Grimm 1.180** (optisches Staubmessgerät, erfasst Partikel von  $0,30 \mu\text{m}$  bis  $> 20 \mu\text{m}$ , 15 Kanäle, Messintervall 6 Sekunden, Werte in [P/L]), **TSI 3007** (mobiles CPC, erfasst Partikel  $> 10 \text{ nm}$ , Messintervall 5 Sekunden, Werte in [P/ $\text{cm}^3$ ]), **TSI 3025A** (stationäres CPC, erfasst Partikel  $> 3 \text{ nm}$ , Messintervall 5 Sekunden, Werte in [P/ $\text{cm}^3$ ], maximaler Messwert:  $100.000 \text{ P}/\text{cm}^3$ ). Das Funktionsprinzip und eine exakte Beschreibung der Messgeräte wurden in Studienteil A unter 2.1.2 behandelt.

### **3.2.3 Durchführung verschiedener Lungenfunktionstests**

#### **3.2.3.1 Bestimmung der CO-Konzentration in der Ausatemluft**

Kohlenmonoxid (CO) entsteht im Körper beim Abbau von Hämoglobin. Bei Rauchern ist CO in der Atemluft deutlich erhöht, die Werte steigen entsprechend dem Zigarettenkonsum an. Bei Nichtrauchern treten höhere Werte auf, wenn sie hohen Umwelt-CO-Belastungen ausgesetzt sind. Auch bei Asthmatikern lässt sich ein erhöhtes Kohlenmonoxid in der Ausatemluft feststellen, wobei der Parameter als Marker für Atemwegsentzündung und oxidativen Stress jedoch kontrovers diskutiert wird (Zhang, et al., 2010). Unumstritten ist er aber ein wichtiger Indikator für den täglichen Zigarettenkonsum und somit für diese Studie als Kontrollwert gut geeignet. Exhalierendes Kohlenmonoxid kann mit einfachen Mitteln gemessen werden: Hierfür atmet der Proband möglichst tief ein und hält für 10 Sekunden die Luft an. Sodann atmet er zügig und vollständig über ein Mundstück in ein kleines tragbares Messgerät aus, welches nach einiger Zeit den CO-Wert in ppm (parts per million) anzeigt. In diese Arbeit wurde das Gerät Breath (Viasys/Jäger) verwendet. Die Referenzwerte liegen bei Nichtrauchern < 5 ppm, bei Rauchern sind sie deutlich erhöht (bis 50 ppm).

#### **3.2.3.2 Bestimmung der NO-Konzentration in der Ausatemluft**

Stickstoffmonoxid (NO) in der Ausatemluft wird hauptsächlich im oberen Atemtrakt durch die NO-Synthase gebildet und eignet sich sehr gut als Marker für allergische Entzündungsreaktionen der Lunge. Für die Messung atmet der Proband maximal über ein Mundstück mit Filter ein, danach folgt eine kontrollierte Ausatmung (ebenfalls über das Mundstück). Die Ausatemgeschwindigkeit sollte möglichst gleichmäßig auf 50 ml/s gehalten werden. Die Messung gilt als valide, wenn dabei mindestens für 2 Sekunden ein gleichmäßiges Plateau erreicht wird. Über ein Tonsignal und eine kontinuierliche Anzeige am Display des Gerätes können Untersucher und Proband die korrekte Durchführung verfolgen und korrigieren. Nach einiger Zeit wird der gemessene Wert in ppb (parts per billion) angezeigt. Auf die Höhe des NO-Wertes haben nitratreiche Nahrungsmittel, Nikotinkonsum, Allergien sowie Asthma Einfluss. Bei Dressel et al. wurde als Mittelwert für gesunde Nichtraucher 17,5 ppb ermittelt (Dressel, et al., 2008a).

#### **3.2.3.3 Spirometrie**

Mithilfe der Spirometrie lassen sich die Lungenvolumina bestimmen und Rückschlüsse auf eine Obstruktion (Verengung der Atemwege und Erhöhung des Atemwegswiderstandes bei z.B. Asthma bronchiale und COPD) oder Restriktion (Verminderung der Dehnungsfähigkeit

der Lunge bei z.B. Lungenfibrose, Pneumonie) ziehen. Eine eindeutige Diagnose einer speziellen Lungenerkrankung erlaubt diese Lungenfunktionsprüfung nicht. Hierbei werden folgende Lungenfunktionsparameter bestimmt: Inspiratorische Vitalkapazität (VC), forcierte Vitalkapazität (FVC), forciertes expiratorisches Volumen nach 1 Sekunde (FEV1), FEV1 in % der Vitalkapazität (FEV1%VC), maximaler expiratorischer Fluss (PEF) und maximaler expiratorischer Fluss bei 70%, 50% und 25% der Vitalkapazität (MEF 70/50/25). Als Vitalkapazität bezeichnet man das maximal mobilisierbare Lungenvolumen. FEV1 ist das maximale, innerhalb der ersten Sekunde nach Beginn der Exhalation ausgeatmete Volumen. Wird der Wert auf die Vitalkapazität des Einzelnen bezogen, spricht man vom sog. Tiffenau-Wert (FEV1 in % der VC). Der Atemspitzenstoß (peak flow, PEF) bezeichnet den maximal bei der Ausatmung zu erzielenden Luftfluss.

Bei diesem Versuch wurde das Spirometer der Firma Viasys/Jäger (Master Screen PFT, Höchberg) verwendet. Die Untersuchung der Probanden erfolgte im Sitzen mit aufgesetzter Nasenklammer unter standardisierter Anleitung. Nach 4 bis 5 Atemzügen unter Ruheatmung folgte eine tiefe Einatmung, eine möglichst schnelle und tiefe Ausatmung, nochmals eine möglichst tiefe Einatmung und danach wieder eine normale Ruheatmung. Es wurden jeweils drei akzeptable Spirogramme angefertigt, wobei die Abweichung der beiden besten FVC und FEV1 nicht  $> 0,15$  l betragen durfte. Die Berechnung der Lungenfunktionswerte einschließlich des Bezugs auf die Sollwerte erfolgte nach den durchgeführten Atemmanövern automatisch durch das Gerät selbst; die Sollwerte sind abhängig von Geschlecht, Körpergröße und Gewicht. Zur Dokumentation wurde das Fluss-Volumen-Diagramm zusammen mit den Messwerten und der CO-NO-Diffusionsmessung (siehe unten) ausgedruckt.

#### **3.2.3.4 CO-NO-Diffusionsmessung**

Die Messung der Diffusionskapazität der Lunge wird in der Medizin herangezogen bei Verdacht auf Gasaustauschstörungen. Diese liegen vor bei Verdickungen des Interstitiums (z.B. bei Lungenfibrose, Pneumonie), bei einer Rarefizierung der Alveolen (z.B. bei Lungenemphysem oder Atelektasen) und bei einer Einschränkung des Blutflusses durch die Lungen (z.B. bei rezidivierenden Lungenembolien, pulmonaler Hypertonie oder Herzinsuffizienz). Vor allem im Rahmen der Diagnostik der Cystischen Fibrose eignet sich die Bestimmung der kombinierten Diffusionskapazität gut als nicht-invasiver Parameter für morphologische Veränderungen (Dressel, et al., 2009). Die Diffusionskapazität entspricht dem Verhältnis der Gasaufnahme in einer bestimmten Zeit zu der Druckdifferenz zwischen Alveolarraum und Lungenkapillaren, d.h. dem Volumen von Sauerstoff, das pro Minute und

pro kPa Druckunterschied ins Blut diffundiert. Als Testgas wird Stickstoff (NO) und/oder Kohlenmonoxid (CO) verwendet.

Für die Messung wird ein bekanntes Volumen dieser Gase in niedriger Konzentration eingeatmet. Nach Equilibrierung, indem der Patient ca. 8 Sekunden die Luft anhält, wird die CO/ NO-Aufnahme ins Blut aus der CO/ NO-Druckdifferenz zwischen ein- und ausgeatmeten Gasgemisch berechnet. So kann darauf geschlossen werden, ob eine Störung des Gasaustausches vorliegt und wie viel davon auf eine Einschränkung des Blutflusses durch die Lunge entfällt. Diese Untersuchung erfolgte jeweils gleich im Anschluss an die Spirometrie mit demselben Gerät der Firma Viasys/Jäger. Auch hier wurden pro Untersuchung jeweils drei Messungen durchgeführt.

### **3.2.4 Messort und Messzeit**

Die Versuche fanden an zwei aufeinander folgenden Tagen in einer Klimakammer statt. In dieser speziellen Kammer lassen sich Störfaktoren, die in gewöhnlichen Räumen z.B. durch Fenster oder Pflanzen hervorgerufen werden können, vermeiden. Durch die Lüftungsanlage können gleiche Ausgangsbedingungen geschaffen werden. Auch Raumtemperatur und Luftfeuchtigkeit lassen sich genau einstellen und kontrollieren. In der 4,20 m auf 2,96 m großen und 2,40 m hohen Kammer befanden sich zwei Schreibtische für die Messgeräte, PCs und den Drucker, einem Stuhl sowie einer Liege als Sitzgelegenheit für die Probanden. Die Befragung der Teilnehmer und die Lungenfunktionstests wurden im Vorraum der Klimakammer, einem unklimatisierten Raum, in dem sich die Ausrüstung für diese Untersuchungen befand, durchgeführt.

### **3.2.5 Versuchsablauf**

Die Probanden wurden zu Beginn kurz zu Allergien, Lungenerkrankungen, ihrem aktuellen Gesundheitszustand und zu ihren Rauchgewohnheiten befragt. Auch sollten sie angeben, ob sie in den letzten zwei Stunden nitratreiches Essen zu sich genommen oder sich körperlich stark angestrengt hatten.

Am ersten Tag wurde der Versuch mit zwei der fünf Teilnehmer durchgeführt. Hierbei kam der *low emitter* zum Einsatz. Am zweiten Tag wurde der Versuchsablauf mit drei Teilnehmern getestet, wobei der *high emitter* eingesetzt wurde. Der Ablauf war beide Male identisch. Sobald ein Proband in die Klimakammer eintrat, wurde der Druckvorgang gestartet. Am ersten Tag wurden jeweils ca. 70 Seiten gedruckt, am 2. Tag ca. 120 oder 260 Seiten. Hierbei wurde darauf geachtet, dass die Partikelkonzentrationen für jeden Probanden ähnlich waren. So wurden je nachdem weniger oder mehr Seiten gedruckt. Ein Druckvorgang von

260 Seiten dauerte ca. 12 Minuten. Nach einer halben Stunde kam der nächste Proband in die Kammer, so dass sich für die nächste halbe Stunde 2 Teilnehmer gleichzeitig darin aufhielten. Die Probanden konnten lesen oder sich ausruhen. Mithilfe der genannten Messgeräte wurde während der gesamten Zeit die Partikelkonzentration in der Kammer gemessen.

Unmittelbar vor der Exposition, direkt danach und nochmals eineinhalb Stunden nach der Partikel-Exposition in der Kammer wurden folgende Messungen, die den lungenfunktionellen Zustand beschreiben, an den Probanden in der angegebenen Reihenfolge durchgeführt: Messung des exhalierten CO-Wertes, Messung des exhalierten NO-Wertes, Spirometrie-Messung, CO-NO-Diffusions-Messung. Insgesamt wurden also drei Untersuchungsabläufe an jedem Probanden durchgeführt. Zwischen der zweiten und dritten Untersuchung durften die Probanden im Vorraum der Klimakammer eine einstündige Pause machen und etwas essen.

Die einzelnen Schritte und der zeitliche Ablauf sowohl in der Klimakammer (Beginn und Ende des Druckvorgangs) als auch im Vorraum (Untersuchung der Lungenfunktion, Pause) wurden insgesamt wie auch für jeden einzelnen Probanden protokolliert.

### **3.2.6 Auswertung**

Die Auswertung der Partikelmessung in der Kammer erfolgte wie bei Teil A unter 2.1.5 beschrieben. Die Werte des CO- und NO-Messgerätes wurden vom Display abgelesen und notiert, die Ergebnisse der Spirometrie und der CO-NO-Diffusionsmessung wurden ausgedruckt. Auch hier war aufgrund des geringen Umfangs keine statistische Auswertung nötig. Die Werte wurden manuell in eine Excel-Tabelle übertragen und sind hier unter den Ergebnissen deskriptiv und grafisch dargestellt.

## 3.3 Ergebnisse

### 3.3.1 Praktische Durchführbarkeit des Versuchs

Der Versuchsablauf mit zwei bzw. drei Probanden an einem Tag gestaltete sich völlig problemlos und zeitlich gut durchführbar.

Vorbereitungszeit: Es wurde eine Vorbereitungszeit von circa einer Stunde benötigt, um alles für den Versuchsablauf vorzubereiten. Hierzu gehörte, die Partikel-Messgeräte an die Computer anzuschließen und zu starten, das Spirometer und die Geräte der NO- und CO-Messung vorzubereiten, sowie in der Klimakammer mithilfe der Lüftungsanlage eine niedrige Hintergrund-Partikelkonzentration herzustellen.

Zeitlicher Ablauf: Ein gesamter Durchlauf der unter 3.2.3 beschriebenen Lungenfunktion an einem einzelnen Probanden dauerte 20 bis 30 Minuten. Es konnte also pro Teilnehmer folgender Zeitplan kalkuliert werden: 30 Minuten Durchführung der Lungenfunktionstests, daraufhin 1 Stunde Aufenthalt in der Klimakammer mit direkt anschließender nochmaliger Durchführung der Lungenfunktion (30 Minuten), und nach 1 Stunde Pause ein dritter und letzter Durchlauf des Lungenfunktionstests (30 Minuten), so dass für einen Probanden insgesamt 3 Stunden und 30 Minuten veranschlagt werden konnten. Während also der erste Proband in der Klimakammer exponiert wurde, wurde beim nächsten Probanden bereits die Lungenfunktion begonnen, so dass nach 30 Minuten dieser den Aufenthalt in der Kammer startete. Auf diese Weise blieben noch 30 Minuten Spielraum für eventuelle Verzögerungen, bis der erste Proband nach 1 Stunde wieder aus der Klimakammer kam. Ein gesamter Durchlauf der dreimaligen Lungenfunktionstests mit einstündigem Aufenthalt in der Kammer sowie einstündiger Pause mit zwei Probanden dauerte auf diese Weise 4 Stunden. Am zweiten Tag wurde gleich nach der Untersuchung des zweiten Probanden ein dritter untersucht, sodass die Untersuchung der einzelnen Probanden nacheinander ohne Pause durchgeführt wurde. Auch dies verlief reibungslos, allerdings durften bei diesem Zeitplan keine technischen Probleme oder sonstigen Unterbrechungen des Ablaufs auftreten. Folgende Übersicht zeigt tabellarisch den zeitlichen Ablauf des Versuches mit drei Probanden.

**Tab. 3:** Zeitlicher Ablauf pro Tag mit drei Probanden

Uhrzeit:	1. Proband:	2. Proband:	3. Proband:
10.00 – 10.30	Lungenfunktion		
10.30 – 11.00	Klimakammer	Lungenfunktion	
11.00 – 11.30		Klimakammer	Lungenfunktion
12.00 – 12.30	Lungenfunktion	Klimakammer	Klimakammer
12.30 – 13.00	Pause		Lungenfunktion
13.00 – 13.30			Pause
13.30 – 14.00	Lungenfunktion	Klimakammer	Pause
14.00 – 14.30			Lungenfunktion
14.30 – 15.00			Lungenfunktion

Exposition in der Klimakammer: Die Aufenthaltsdauer von einer Stunde in der Klimakammer wurde von allen Probanden gut toleriert. Nach ihrem Befinden während und nach der Exposition befragt, gaben alle Probanden Wohlbefinden an und verneinten jede Art von Unwohlsein wie Kopfschmerzen, starke Müdigkeit, Schwäche, allergische Symptome oder Atemwegssymptome. Zwar sei es natürlich etwas stickig in der Kammer gewesen, vor allem zu zweit, jedoch nicht stärker oder merklich unangenehmer als in jedem anderen kleinen Raum auch.

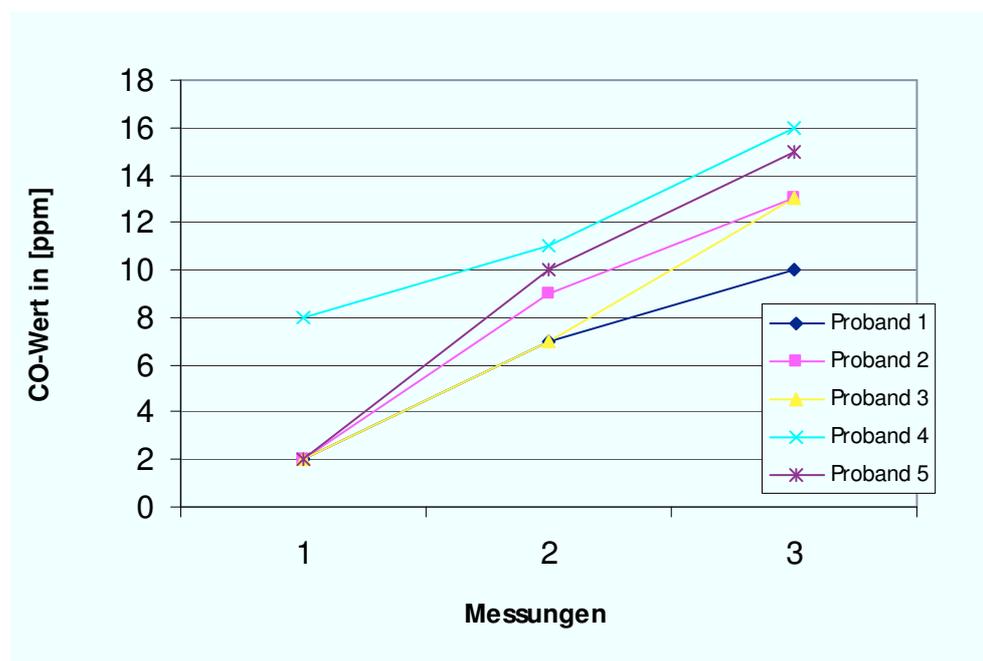
Partikelkonzentrationen in der Klimakammer: Eine konstante exakt gleichmäßige Anzahl der ultrafeinen Partikel in der Kammer durch den *high emitter* über den gesamten Untersuchungszeitraum zu halten, war nicht zu realisieren. Es konnte aber durch wiederholtes Drucken erreicht werden, dass alle Probanden ähnlichen Partikelkonzentrationen ausgesetzt waren, zu sehen in Abbildung 45. Ein Druckvorgang erzeugte kurzfristige, schnell stark ansteigende, langsamer abfallende Peaks. Bei jedem Eintreffen eines Teilnehmers in die Klimakammer wurde durch Drucken von 120 bzw. 259 Seiten ein solch hoher Konzentrationsanstieg erzeugt, so dass jeder Proband zweimaligen Peaks mit ähnlich hoher Partikelanzahl exponiert wurde.

### 3.3.2 Ergebnisse der Lungenfunktionstests: Exhalierendes CO, exhalierendes NO, Spirometrie, CO-NO-Diffusion

Bei keinem der fünf Probanden ließ sich eine eindeutige Tendenz feststellen, die auf eine Beeinträchtigung der Lungenfunktion schließen ließe. Zwar zeigten die drei Probanden, welche den Emissionen des *high emitter* ausgesetzt waren im Gegensatz zu den Teilnehmern der Kontrollgruppe bei der Spirometrie und CO-NO-Diffusionsmessung eine stetige Abnahme der Werte, jedoch war diese nur minimal. Einzig stark auffallende Veränderung war der einheitliche Anstieg der CO-Werte bei allen Probanden. Alle anderen berücksichtigten Parameter zeigten nur unspezifische und äußerst geringe Schwankungen.

#### 3.3.2.1 CO-Werte in der Ausatemluft

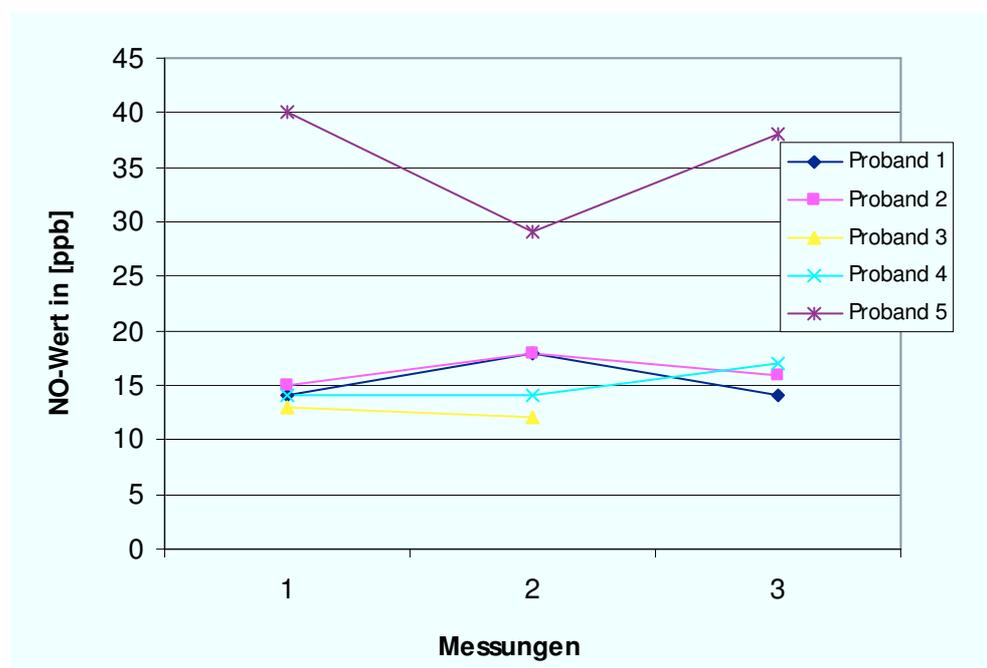
Bei allen fünf Probanden trat während des Versuchs eine deutliche kontinuierliche Steigerung von CO in der Ausatemluft auf. Hierbei war die Höhe des Anstiegs bei allen fünf Teilnehmern sehr ähnlich. Nachfolgende Grafik zeigt die Ergebnisse der Probanden an.



**Abb. 40:** Verlauf von exhalierendem CO; Messung 1: unmittelbar vor Exposition, Messung 2: unmittelbar nach Exposition, Messung 3: 1,5 Stunden nach Exposition; Probanden 1 und 2: *low emitter*, Probanden 3, 4 und 5: *high emitter*

### 3.3.2.2 NO-Werte in der Ausatemluft

Die NO-Werte zeigten keinerlei spezifische Veränderungen an. Bei den beiden Probanden der Kontrollgruppe (Betrieb des *low emitter*) lagen die Werte bei der zweiten Messung (unmittelbar nach der Exposition) 3 bzw. 4 ppb über dem Ausgangswert, bei der dritten Messung (1,5 Stunden nach Exposition) waren die Werte wieder fast auf den Ausgangswert gesunken. Bei den Probanden des *high emitter* sank bei einem Teilnehmer der NO-Wert nach der Exposition kurzzeitig und stieg bei der dritten Messung wieder an, bei den anderen beiden änderten sich die Werte nur minimal. Aufgrund eines kurzfristigen technischen Defekts des Messgerätes konnte bei einem Teilnehmer der dritte NO-Wert nicht mehr ermittelt werden.

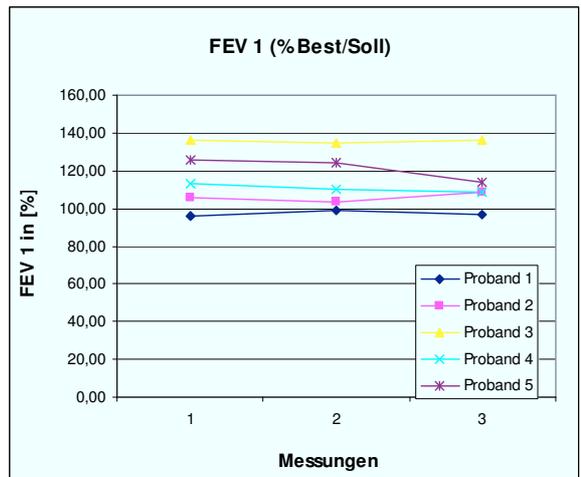
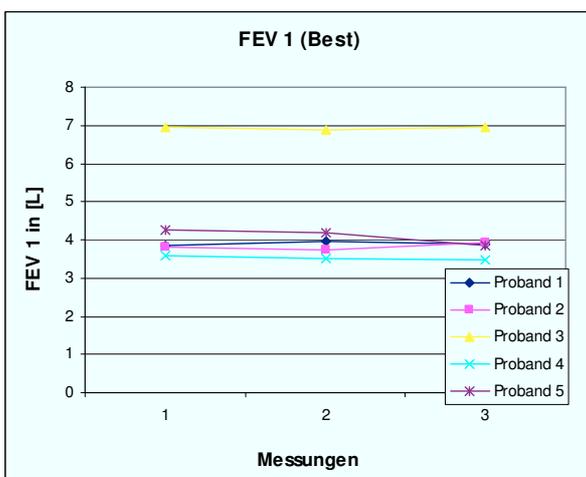
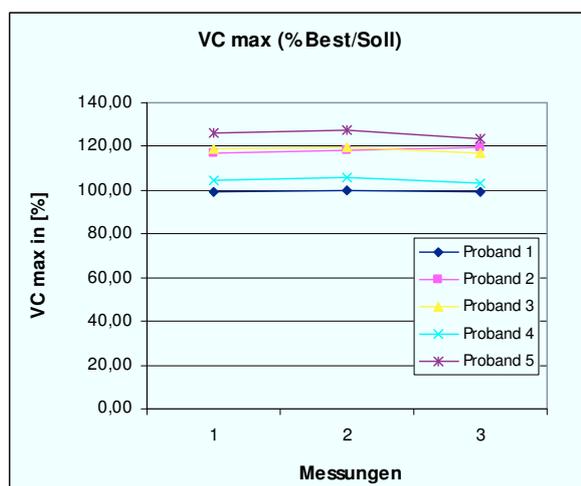
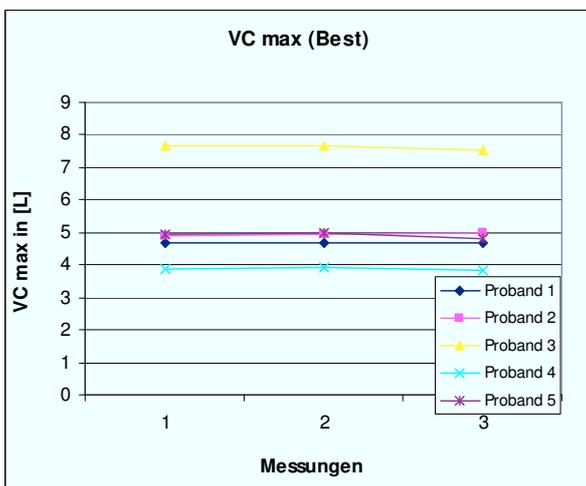


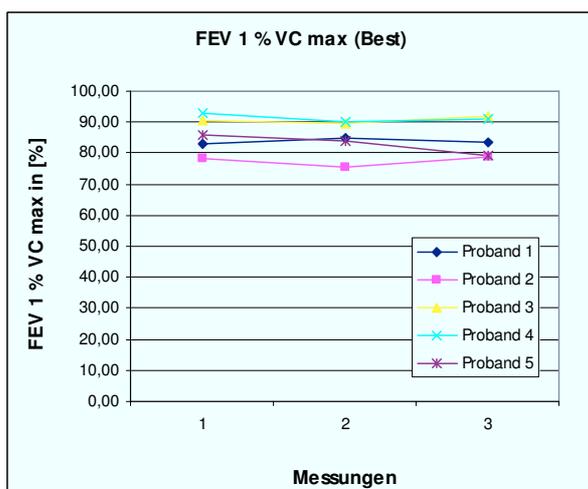
**Abb. 41:** Verlauf von exhaliertem NO; Messung 1: unmittelbar vor Exposition, Messung 2: unmittelbar nach Exposition, Messung 3: 1,5 Stunden nach Exposition; Probanden 1 und 2: *low emitter*, Probanden 3, 4 und 5: *high emitter*

### 3.3.2.3 Spirometrie

Die für die Fragestellungen aussagekräftigsten Parameter der Spirometrie-Messung sind die maximale Vitalkapazität **VC max**, die forcierte 1-Sekunden-Expiration **FEV1** (bei beiden sowohl der in [L] angegebene Best-Wert als auch der in Prozent angegebene Bestwert vom Sollwert), und der Tiffenau-Index **FEV1 % VC max** (als Bestwert in Prozent angegeben). Die beiden Probanden der Kontrollgruppe wiesen in all diesen Parametern minimale

Erhöhungen auf. Bei den drei Probanden des *high emitter* ließ sich hingegen in allen Parametern tendenziell eine geringe Abnahme der Werte beobachten. Signifikante Veränderungen zeigten sich aber nicht. In den folgenden Grafiken sind für jeden einzelnen der genannten Parameter die Werte der Probanden von allen drei Messungen dargestellt.

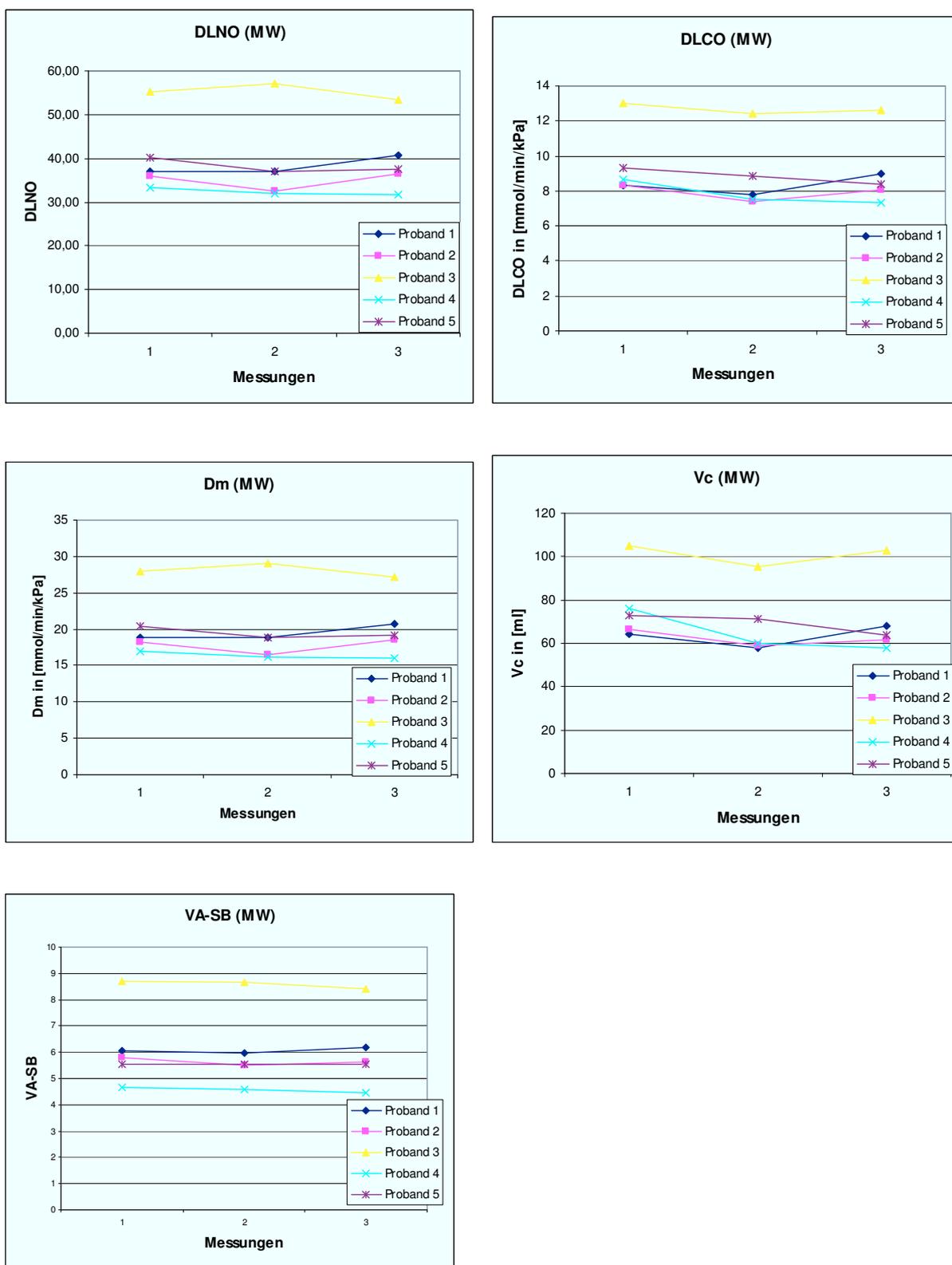




**Abb. 42:** Verlauf verschiedener Parameter bei der Spirometrie; Messung 1: unmittelbar vor Exposition, Messung 2: unmittelbar nach Exposition, Messung 3: 1,5 Stunden nach Exposition; Probanden 1 und 2: **low emitter**, Probanden 3, 4 und 5: **high emitter**

### 3.3.2.4 CO-NO-Diffusionsmessung

Auch bei Bestimmung der Diffusionskapazität zeigten sich keine signifikanten Veränderungen. Relevante Parameter hierbei sind die Diffusionskapazität der Lunge für Stickstoff **DLNO** und für Kohlenstoff **DLCO**, die Leitfähigkeit der Membranen **Dm** (es wurde jeweils der Mittelwert berechnet, und das Ergebnis in [mmol/min/kPa] angegeben), das pulmonal-kapilläre Volumen **Vc** (Mittelwert in [ml]) und das alveoläre Volumen **VA-SB** (Mittelwert). Ähnlich den Ergebnissen der Spirometrie trat bei den drei Probanden des *high emitter* eine tendenzielle Verringerung der Werte auf, doch ohne Signifikanz. Einzig größere Differenz zwischen den einzelnen Messungen trat bei den Mittelwerten des kapillären Volumens **Vc** auf. Alle fünf Probanden wiesen hier unmittelbar nach Aufenthalt in der Klimakammer (2. Messung) eine Verringerung des Ausgangswertes um 2 bis 16 ml auf. Bei den Probanden 4 und 5, die den hohen Partikelkonzentrationen ausgesetzt waren, fielen die Werte bei der dritten Messung weiter leicht ab, bei den anderen drei Teilnehmern stiegen sie wieder an.

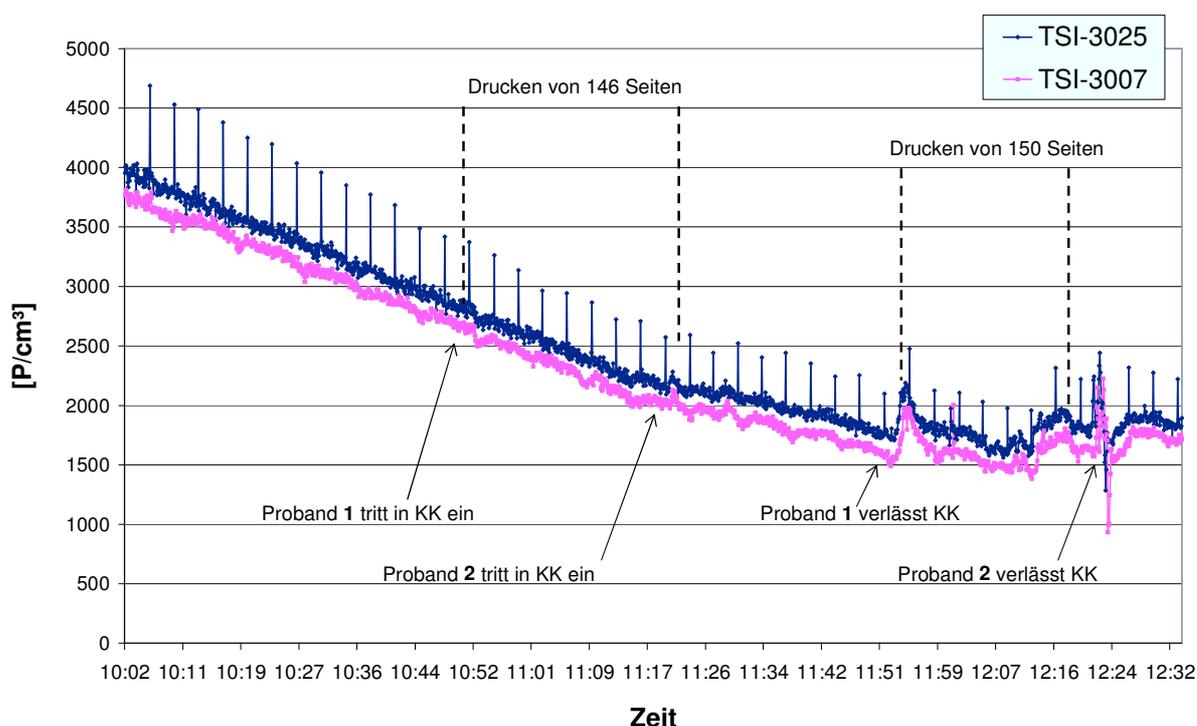


**Abb. 43:** Verlauf verschiedener Parameter der CO-NO-Diffusion; Messung 1: unmittelbar vor Exposition, Messung 2: unmittelbar nach Exposition, Messung 3: 1,5 Stunden nach Exposition; Probanden 1 und 2: low emitter, Probanden 3, 4 und 5: high emitter

### 3.3.3 Ergebnisse der Partikelkonzentrationen in der Klimakammer

#### 3.3.3.1 Partikelkonzentration bei Betrieb des *low emitter*

Abbildung 44 zeigt den Konzentrationsverlauf ultrafeiner Partikel des ersten Tages, als der *low emitter* für die Kontrollgruppe eingesetzt wurde. Die relativ hohe Hintergrundkonzentration zu Beginn des Versuchs mit ca. 4.000 Partikel/cm<sup>3</sup> nahm stetig ab, bis eine Konzentration von ca. 1.500 bis 2.000 P/cm<sup>3</sup> erreicht wurde. Die Druckvorgänge bewirkten keine Änderungen der Partikelbelastung. Kleine Schwankungen ließen sich beobachten, als die Probanden die Klimakammer wieder verließen. Bei den regelmäßigen einzelnen Peaks des TSI 3025 handelt es sich um Artefakte des Messgeräts. Die gröberen Feinstaubpartikel, die mit dem Messgerät Grimm erfasst wurden, blieben den gesamten Versuch über konstant.

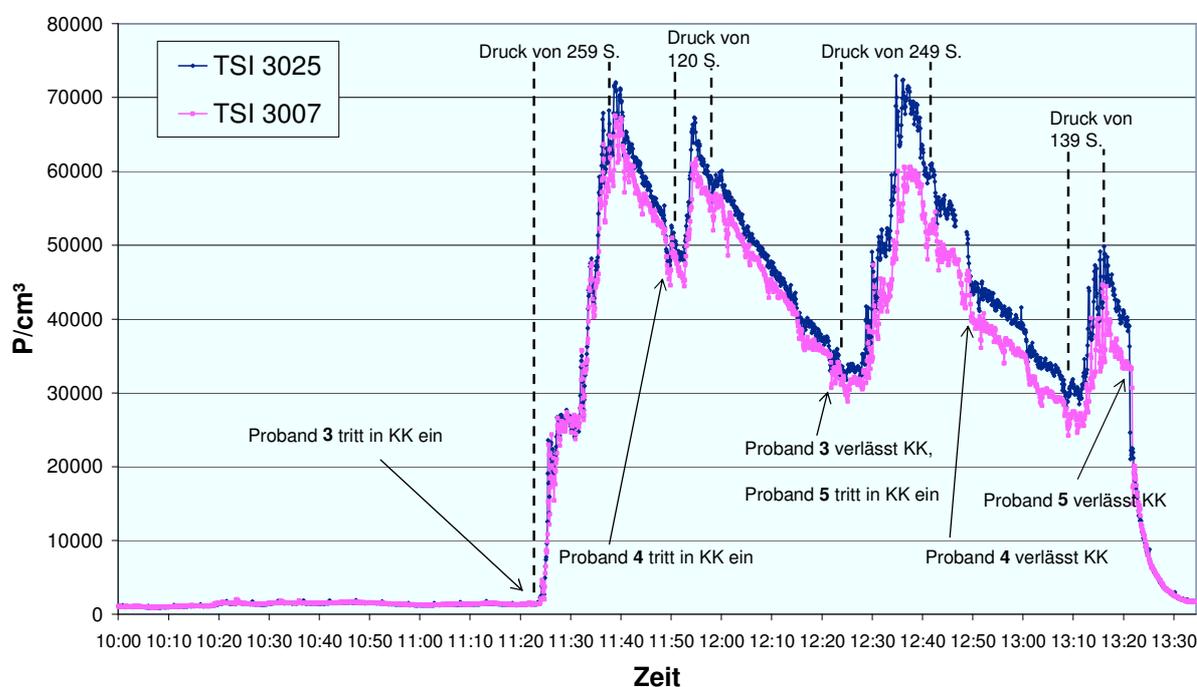


**Abb. 44:** Verlauf ultrafeiner Partikel bei zweimaligem Betrieb des *low emitter* in der Klimakammer (KK); jeweils um eine halbe Stunde versetzt traten die zwei Probanden in die Kammer ein und hielten sich dort eine Stunde auf

#### 3.3.3.2 Partikelkonzentration bei Betrieb des *high emitter*

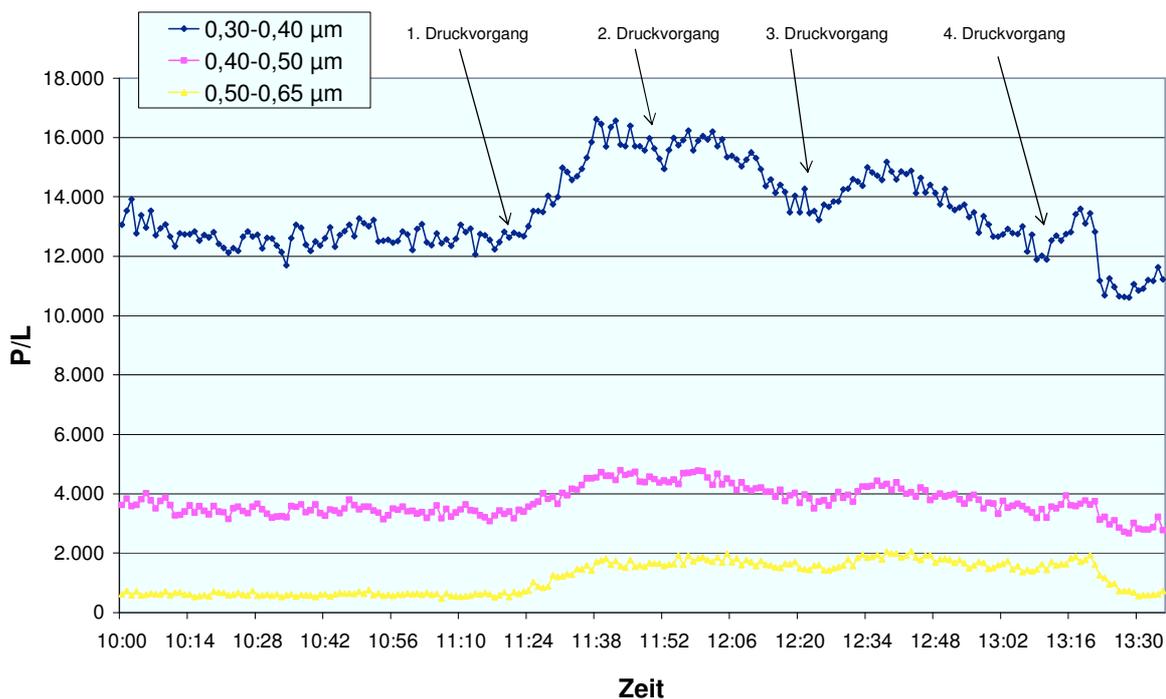
Ganz anders verhielten sich die Konzentrationen am zweiten Tag, als der *high emitter* in der Kammer zum Einsatz kam. Die Konzentration der ultrafeinen Partikel (siehe Abbildung 45)

stieg rapide mit Beginn des ersten Druckvorgangs (259 Seiten) an und erreichte kurz nachdem der Druckvorgang beendet wurde ein Maximum von 72.420 Partikel/cm<sup>3</sup> (gemessen am TSI 3025). Durch wiederholtes Drucken von 120 bzw. 249 Seiten konnten die nach dem Druckvorgang absinkenden Partikelkonzentrationen wieder auf ähnliche Werte erhöht werden. Beim vierten Druckvorgang wurden nur knapp 50.000 Partikel/cm<sup>3</sup> emittiert. Ein Druckvorgang von 259 bzw. 249 Seiten dauerte 15–18 Minuten. Bis die Partikelkonzentration auf die Hälfte abgesunken war, vergingen ca. 30 Minuten. Die Messwerte des TSI 3025 lagen zum Teil deutlich über denen des TSI 3007, woraus zu schließen ist, dass unter den Partikeln auch sehr kleine Partikel < 10 nm vorhanden waren.



**Abb. 45:** Verlauf ultrafeiner Partikel bei viermaligem Betrieb des **high emitter** in der Klimakammer (KK); jeweils um eine halbe Stunde versetzt traten die drei Probanden in die Kammer ein und hielten sich dort eine Stunde auf

Auch die Partikel der Feinstaubfraktion reagierten bei den Druckvorgängen durch Konzentrationsanstiege, wenn auch nur vergleichsweise gering. Die kleineren Fraktionen stiegen am deutlichsten an (von 12.000 P/L auf 18.000 P/L). Je größer die Partikel, umso geringer war ihr Konzentrationsanstieg. Die großen Feinstaubteilchen von 1,0 bis 3,0 µm Größe stiegen beim Drucken von 0 auf 200 bis 600 Partikel/Liter an. Für Partikel der Größe 0,30 bis 0,80 µm ist der Konzentrationsverlauf in der folgenden Abbildung 46 dargestellt.



**Abb. 46:** Verlauf feiner Staubpartikel der Größe 0,30 – 0,65 µm bei Betrieb des **high emitter** in der Klimakammer; angegeben werden die 1-Minuten-Mittelwerte (bei 6-Sekunden-Messintervall)

## 3.4 Diskussion

### 3.4.1 Allgemeine Betrachtung

Wie einleitend bereits dargestellt, ist die durchgeführte Probanden-Exposition in erster Linie als Machbarkeitsstudie gedacht. Die erhaltenen Ergebnisse sollen hier nur kurz bewertet werden, da durch den geringen Umfang der Studie keine Repräsentativität gegeben ist und somit keine wissenschaftliche Aussage gemacht werden kann. Bei keinem der jungen, gesunden Teilnehmer traten signifikante Veränderungen des Lungenzustandes auf, es ließen sich jedoch einige interessante Tendenzen beobachten, die kurz beurteilt werden. Vor allem sollen diese aber, wie auch die Partikelkonzentration in der Kammer, im Hinblick auf die praktische Umsetzung und auf eventuelle Verbesserungsmöglichkeiten diskutiert werden.

Insgesamt dürfte die Studie, so wie sie hier "geprobt" wurde, auch in größerem Umfang gut durchführbar sein. Zeitlich und praktisch gut durchführbar, organisatorisch gut planbar sowie technisch einfach zu handhaben ist eine Umsetzung in ein größeres Projekt realistisch. Auch können valide und reproduzierbare Ergebnisse erwartet werden, da in diesem Vorversuch die Untersuchungen sehr zuverlässige Werte mit nur geringer Streuung ergaben.

### 3.4.2 Bewertung der Ergebnisse

#### 3.4.2.1 Bewertung der Lungenfunktion

Bewertung der Kohlenmonoxid-Werte im Exhalat: Der auffallende Anstieg des CO-Wertes, der bei allen Probanden einheitlich auftrat, ist durch die jeweils kurz zuvor durchgeführte CO-NO-Diffusionsmessung zu erklären: Denn das für die Untersuchung eingeatmete Gasgemisch beinhaltet Sauerstoff, Stickstoff (NO), Helium und Kohlenmonoxid (CO) in geringen Mengen.

Bewertung der Stickoxid-Werte im Exhalat: Es wurde kein Hinweis auf einen Zusammenhang zwischen der Partikelemission der Drucker und der NO-Abatmung gefunden. Die Werte lagen allesamt im Normbereich und zeigten weder bei der Kontrollgruppe noch bei den exponierten Probanden spezifische Veränderungen nach dem Aufenthalt in der Klimakammer. Da Stickoxid in der Ausatemluft die beste Methode ist, um signifikante akute Entzündungsprozesse der Atemwege zu identifizieren (Berry, et al., 2005), ist es für diese Studie sehr gut geeignet. Allerdings wäre es hilfreich, noch einen weiteren biologischen Akut-Entzündungsparameter (siehe weiter unten, 3.4.3.2) zusätzlich zum Vergleich zu bestimmen.

Bewertung der Spirometrie: Es zeigte sich unter den exponierten Probanden nach Aufenthalt in der Kammer zwar eine einheitliche leichte Erniedrigung der Lungenfunktionsparameter,

doch war diese äußerst gering: Die Schwankungen bewegten sich innerhalb des Bereichs, der auch bei den wiederholten Spirogrammen eines Einzelnen als gewöhnliche Abweichung akzeptiert wird. Nachlassende Motivation und geringere Mitarbeit können hier eine Rolle gespielt haben. Die geringe Probandenanzahl schließt ohnehin eine statistische Auswertung aus. Es ist aber anzunehmen, dass auch in einer großen Studie hierbei keine signifikanten Veränderungen zu erwarten sind, auch da die Lungenfunktionsprüfung eher als Kontrolle und Verlaufparameter bei chronischen Lungenerkrankungen gilt. Als etablierte Methode eignet sie sich aber für diese Studie gut zur Kontrolle.

Bewertung der CO-NO-Diffusion: Eine Erniedrigung der Diffusionskapazität für CO, wie sie bei Frampton et al. nach gezielter Nanopartikelexposition (Frampton, 2007) beschrieben wird, konnte hier nicht bestätigt werden. Lediglich eine Abnahme des kapillären Volumens ( $V_c$ ) wurde gemessen, was auf eine verminderte Lungendurchblutung bzw. einen erniedrigten Hb-Gehalt des Blutes hinweisen kann. Gewöhnlicherweise korrelieren die Werte miteinander: Während DLNO (Diffusionskapazität für NO) hauptsächlich die membranöse Leitfähigkeit  $D_m$  repräsentiert, beinhaltet DLCO (Diffusionskapazität für CO) auch das kapilläre Volumen  $V_c$  (Dressel, et al., 2008b). Unter den Ergebnissen von allen Teilnehmern war jedoch weder die Diffusionskapazität für CO noch für NO signifikant erniedrigt, es scheint also keine messbare Beeinträchtigung vorzuliegen.

### **3.4.2.2 Bewertung der Exposition in der Kammer und der Partikelbelastung**

Partikelkonzentration: Wie unter den Ergebnissen in den Abbildungen 44 und 45 gut zu sehen ist, sind die beiden ausgewählten Druckgeräte ideal geeignet, um gegensätzliche Partikelbelastungen zu gewährleisten. Während die Kontrollgruppe nur der gewöhnlichen, niedrigen Hintergrundbelastung ausgesetzt war, wurden die "eentlichen" Probanden ca. 70.000 ultrafeinen Partikeln/cm<sup>3</sup> exponiert. Diese Konzentration liegt zwar höher als Partikelbelastungen, wie sie in Großraumbüros gemessen wurden (im Mittel 23.647 +/- 18.444 Partikel/cm<sup>3</sup> bei Druckphase) (Mersch-Sundermann, 2008)), ist aber dennoch vergleichbar und repräsentiert somit eine realistische Konzentration am Arbeitsplatz.

Eine über den gesamten Untersuchungszeitraum konstante Partikelkonzentration durch den *high emitter* zu gewährleisten, gestaltete sich schwierig. Zum einen, da der Drucker, wie in Teil A beschrieben, bei aufeinander folgenden Druckvorgängen weniger Partikel emittierte, zum anderen, da gleich nach dem Druckvorgang bzw. zum Teil noch während des Druckvorganges die Partikelanzahl absank. Auch Störfaktoren wie das Öffnen der Kammertüre, physikalische Bewegung durch das Eintreten des neuen Probanden und des Untersuchers, der den Druckbetrieb startete, konnten die Partikelkonzentrationen

beeinflussen. Auch könnten jederzeit technische Probleme, zum Beispiel ein Papierstau im Druckgerät, auftreten und zu nicht vorhersehbarer Druckunterbrechung und somit zu niedrigeren Partikelkonzentrationen führen. Für alle Probanden exakt gleiche Bedingungen hinsichtlich der Partikelkonzentration zu schaffen, dürfte also in solch einer Studie nur schwer zu realisieren sein. Da es sich bei den Schwankungen aber nur um geringe Größenunterschiede handelt, ist nicht davon auszugehen, dass sie die Studienergebnisse stark beeinflussten.

Expositionsdauer: Der einstündige Aufenthalt in der Klimakammer wurde von allen Probanden sehr gut toleriert. Ob eine Stunde Partikelexposition ausreichend ist, um eventuelle schädigende Auswirkungen auf die Lungenfunktion zu sehen, ist schwer zu sagen. Andere vergleichbare Studien, die eine gezielte Probanden-Exposition gegenüber ultrafeinen Partikeln durch Inhalation über ein Mundstück durchführten, legten zwei Stunden für die Exposition fest (Chalupa, et al., 2004; Frampton, et al., 2004; Gong, et al., 2008). Aus In-vitro-Studien geht hervor, dass die durch Partikel-Exposition hervorgerufene Zytokin-Produktion in bronchialen Epithelzellen, welche wiederum zu Entzündungsreaktionen führt, meist erst nach Expositionszeiten von 9 bis 24 Stunden stattfindet (Mitschik, et al., 2008). Es muss jedoch abgewogen werden, inwieweit eine längere Expositionsdauer die zusätzliche Belastung für die Probanden rechtfertigt.

### **3.4.3 Verbesserungsvorschläge und Überlegungen**

#### **3.4.3.1 Verbesserungsvorschläge und Überlegungen zum zeitlichen und organisatorischen Ablauf**

Zeitplan: Wie unter den Ergebnissen beschrieben, konnten die Untersuchungen und Methoden gut im Rahmen des gesetzten Zeitplans durchgeführt werden. Bei der lückenlos aufeinander folgenden Untersuchung von drei Teilnehmern pro Tag darf allerdings keine Verzögerung (z.B. durch technische Probleme) auftreten, da kein zeitlicher Puffer mit eingeplant ist. Ein dritter Proband könnte aber auch gut nach dem kompletten Durchgang der ersten beiden Probanden getestet werden. Baut man zusätzliche oder aufwendigere Untersuchungen der gesundheitlichen Auswirkungen ein und sieht hierfür mehr als 30 Minuten vor, ließen sich also pro Tag zwei Probanden einplanen. Je nachdem wie viele Probanden in die Studie miteinbezogen werden sollen, kann so der zeitliche Aufwand insgesamt abgeschätzt werden. Soll auch die Expositionszeit noch verlängert werden, ist der Ablauf dementsprechend anzupassen.

Trainingsdurchlauf: Weiter ließe sich überlegen, bereits vor dem gesamten Studienbeginn einen Durchlauf der Lungenfunktion als Training durchzuführen. So könnte unter den eigentlichen Studienbedingungen eine reibungslosere und schnellere Durchführung erreicht werden, auch da hierbei die Daten der teilnehmenden Probanden bereits im Vorfeld aufgenommen werden könnten. Andererseits ließe sich so auch ein eventuell auftretender Trainingseffekt über die drei Untersuchungsabläufe und eine daraus resultierende Beeinflussung der Ergebnisse vermeiden.

Insgesamt ist zu empfehlen, den Versuchsablauf für den einzelnen Probanden nicht zu langatmig zu gestalten, da die mehrmaligen Lungenfunktionstests auf Dauer anstrengend sind. Und gerade hierbei ist der Untersucher ja auf die gute Mitarbeit und Motivation des Probanden angewiesen.

#### **3.4.3.2 Verbesserungsvorschläge und Überlegungen zur Untersuchung der gesundheitlichen Auswirkungen**

Bestimmung zusätzlicher Parameter: Da das kapilläre Volumen mit dem Hb-Gehalt des Blutes korreliert, wäre zu überlegen, die Diffusionsmessung durch eine Blutgasanalyse mit Hb-Bestimmung zu ergänzen. Der Wirkungsgrad der Lunge als Gasaustauschorgan zwischen Umwelt und Körper kann am Besten am Sauerstoffgehalt des Blutes abgelesen werden. Das Blut kann kapillär aus dem hyperämisierten Ohrläppchen entnommen werden.

Wie bereits erwähnt, sollten für ein aussagekräftigeres Ergebnis noch weitere, vor allem akute Entzündungsmarker bestimmt werden. Denkbare interessante Entzündungsparameter, wie sie auch in anderen Studien herangezogen wurden, wären beispielsweise die Bestimmung des C-reaktiven Proteins (CRP), der Leukozyten bzw. eosinophilen Granulozyten oder von Interleukinen im Blutbild (Frampton, et al., 2004; Gong, et al., 2008). Hierbei ist jedoch abzuwägen, ob der Aufwand einer Blutentnahme mit allen daraus resultierenden zeitlichen und finanziellen Aufwendungen sich auszahlt. Auch ist zu bedenken, dass diese Parameter zum Teil erst einige Stunden nach Allergen-Kontakt ansteigen, so dass zusätzliche Blutentnahmen am nächsten Tag nötig wären. In den eben genannten Studien zeigten sich nach Partikelexposition keine signifikanten Veränderungen der Parameter.

Besser eignen sich daher akute immunologische Parameter aus dem Sputum oder Nasensekret. Prostaglandine und Leukotriene lassen sich beispielsweise bereits 30 Sekunden nach Allergenkontakt in deutlich erhöhten Konzentrationen im Nasensekret nachweisen (Naclerio, et al., 1983; Wagenmann, et al., 1996). Auch eosinophile Granulozyten sowie deren Mediatoren, vor allem das Eosinophile Cationische Protein (ECP), finden sich etwa

eine Stunde nach Allergenkontakt in stark erhöhter Anzahl im Nasensekret (Wang, et al., 1995). Im Vergleich zur Serumbestimmung werden im Nasensekret viel höhere ECP-Konzentrationen gefunden, so dass bereits relativ geringe entzündliche Veränderungen erfasst werden könnten.

Zusätzliche Untersuchungen: Da die Spirometrie, wie zu Beginn bereits beschrieben, keine Diagnosen erlaubt, sondern vor allem zur Unterscheidung Obstruktion/Restriktion dient, müssten für exakte Diagnosen weitere Untersuchungen wie beispielsweise die Bodyplethysmographie (Messung des Atemwegswiderstandes) folgen.

Fragebogen und Konzentrationstest: Die bei diesem Probeversuch nur knapp gestellten Fragen nach dem subjektiven Befinden der Teilnehmer nach Aufenthalt in der Klimakammer könnten mithilfe eines Fragebogens detaillierter und präziser dokumentiert werden. Angaben über Unwohlsein, Kopfschmerzen, Müdigkeit, Atembeschwerden, etc., sowohl vor als auch nach der Exposition, wären hilfreich. Ein kurzer Konzentrationstest könnte diese Angaben noch unterstützen. Dies ließe sich dann mit den objektiven Untersuchungsergebnissen vergleichen.

Wiederholte Messungen zu späterem Zeitpunkt: Auch ist für die geplante Studie zu überdenken, ob zu einem späteren Zeitpunkt, z.B. nach einigen Stunden oder am nächsten Tag, die Untersuchungen nochmals durchgeführt werden sollten. Bei Frampton zeigten sich 21 Stunden nach der Partikelexposition noch Veränderungen der Lungenfunktion, wenn auch nur sehr milde (Frampton, et al., 2004). Da aber bei einem derartigen Studiendesign die Teilnehmer über Nacht stationär beaufsichtigt werden müssten, um jegliche Einflüsse zu vermeiden, würde das eventuell den Rahmen der geplanten Studie sprengen.

### **3.4.3.3 Verbesserungsvorschläge und Überlegungen zur Partikelexposition in der Kammer**

Kohlendioxid-Messung: Ein erhöhter Kohlendioxid-Gehalt in der Raumluft (Normwert 0,035 %) kann zu unterschiedlichen gesundheitsschädigenden Auswirkungen wie Kopfschmerzen, Atemstörungen und Unwohlsein führen (ab 0,1 %). Bei dem durchgeführten Versuch wurde nur nach dem persönlichen Empfinden der Probanden gefragt, es wurde aber versäumt, objektivere Mittel hierfür einzusetzen. Die durch die Expiration der Teilnehmer bedingte, möglicherweise erhöhte CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Kammerluft ließe sich durch elektronische Messgeräte kontinuierlich messen. Dies wäre eine einfache und unaufwendige Methode zur Kontrolle, um die Frage nach tolerierbarer Aufenthaltsdauer und stickiger Luft zu objektivieren.

Endotoxin-Messung: Auch ließe sich überlegen, die Endotoxinbelastung in der Kammerluft zu bestimmen. Endotoxine kommen in der Zellwand gramnegativer Bakterien und Blaualgen vor. Bei einer inhalativen Endotoxinexposition kommt es zu einer Reihe zellulärer Abwehrmechanismen in der Lunge. Akute Endotoxininhalationen können Husten, Beeinträchtigungen der Lungenfunktion und grippeähnliche Symptome hervorrufen. Eine Probenahme luftgetragener Endotoxine und Bestimmung der Endotoxinkonzentration ist mithilfe des LAL-Testes (Limulus-Amöbocyten-Lysat-Test) möglich: Das Verfahren beruht auf der Abscheidung von Zellwandbestandteilen Gram-negativer Bakterien auf einem Membranfilter. Hierbei macht man sich die Tatsache zu Nutze, dass die Hämolymphe des *Limulus polyphemus* (Pfeilschwanzkrebs) in der Gegenwart von Endotoxin koaguliert. Die Endotoxinaktivität einer Luftprobe wird in Endotoxin-Einheiten (EU) bezogen auf das Probenahmevolumen (i. d. R. pro Kubikmeter Luft) angegeben. Als häufig angewandtes Standardverfahren wäre es eine sinnvolle Kontrolle, um bei eventuell auftretenden Lungenfunktionsveränderungen Endotoxine als Ursache ausschließen zu können.

Optimierung der Partikelexposition: Die durch physikalische Bewegungen und Unruhen in der Kammer verursachten Staubaufwirbelungen ließen sich reduzieren, indem z.B. der Untersucher von außerhalb der Kammer die Computer steuerte und Druckbefehle erteilte. Auch entstünde weniger Unruhe, wenn sich jeweils nur ein Proband in der Kammer aufhielte. Dies hätte zudem den Vorteil, dass sich so auch leichter eine ähnliche Partikelkonzentration für alle Probanden steuern ließe. Wenn noch weitere Untersuchungen am Probanden geplant werden, sodass ein Untersuchungsablauf länger als 30 Minuten dauert, müsste dies ohnehin aus organisatorischen zeitlichen Gründen so gehandhabt werden. Soll dennoch eine exakt gleiche Partikelbelastung für alle Probanden herrschen, müsste die Exposition durch kontrollierte Inhalation über ein Mundstück von im Labor erzeugten Partikeln in exakt bestimmbarer Konzentration erfolgen, wie dies auch in der Studie von Frampton et al. geschehen ist (Frampton, et al., 2004). Eine möglichst realitätsnahe laserdrucker-spezifische Exposition wäre so aber nicht machbar bzw. mit erheblichem Aufwand verbunden.

Zweimalige Exposition eines Probanden mit unterschiedlichen Druckern: Um gezielt einen direkten Bezug zwischen Druckeremission und möglichen gesundheitlichen Auswirkungen herstellen zu können, wäre ein direkter Vergleich nötig. Dafür sollte ein und derselbe Proband den beiden unterschiedlichen Emissionsquellen, das heißt sowohl dem *low emitter* als auch dem *high emitter*, exponiert werden. So können individuelle Reaktionen, die die Untersuchung und das Ergebnis beeinflussen, aufgedeckt und mit in die Auswertung einbezogen werden. Je nach geplantem zeitlichem Umfang der Studie kann auch eine mehrmalige Exposition eines Probanden mit *demselden* Druckgerät durchgeführt werden.

Wichtig ist, dass der Teilnehmer nicht weiß, welches Druckgerät jeweils zum Einsatz kommt, um ihn nicht in seiner Mitarbeit zu beeinflussen.

#### **3.4.3.4 Sonstige Überlegung: VOC-Emissionen**

In diversen Studien ist gezeigt (Jann and Wilke, 2006; Mersch-Sundermann, 2008; Wilke, et al., 2007), dass beim Betrieb fotoelektrischer Druckgeräte neben den Feinstäuben und ultrafeinen Partikeln auch flüchtige organische Verbindungen (volatile organic compounds, VOC) freigesetzt werden können (siehe auch Einleitung, 1.2.5 und Diskussion der Druckeremissionen, 2.3.2.6). Als Hauptquelle von VOC-Emissionen bei Laserdruckern und Kopierern wird die hohe Temperatur in der Fixiereinheit der Geräte vermutet (Schripp, et al., 2009; Wensing, et al., 2008).

Jann und Wilke identifizierten die Aromaten Benzol, Xylol, Toluol, Benzylaldehyd, Ethylbenzol und Styrol als VOC-Emissionen aus Laserdruckern und Fotokopiergeräten (Jann and Wilke, 2006). Die Messungen von VOC-Konzentrationen in Büroräumen aus der Studie Mersch-Sundermann, die sich auf die genannten VOC fokussierten, ergaben, dass keines der VOC bedenkliche Konzentrationen erreicht (Mersch-Sundermann, 2008). Wenn auch beim Betrieb einzelner Druckgeräte ein Anstieg von Benzol und Styrol in der Druckphase gemessen wurde, erreichten diese Konzentrationen niemals signifikante Höhen; andere Druckgeräte hingegen führten zu einer Abnahme der Konzentration flüchtiger organischer Verbindungen. Auch in der vorliegenden Arbeit zeigen die blanden Ergebnisse der Probandenuntersuchungen, dass offensichtlich auch aufgrund von VOC-Emissionen keine nennenswerten gesundheitlichen Probleme auftraten.

#### **3.4.4 Vergleich mit anderen Studien**

Ein Vergleich mit anderen Studien ist schwierig, da in dieser Kombination, das heißt der gezielten Exposition gegenüber laserdruckerspezifischen Emissionen und deren akute Auswirkungen auf die Gesundheit, bisher keine Studie durchgeführt wurde. Es können aber Studien, die die gesundheitlichen Auswirkungen nach Exposition gegenüber ultrafeinen Partikeln untersuchten, herangezogen werden: Die bereits mehrfach erwähnten, einander sehr ähnlichen Studien von Frampton et al. und Gong et al. untersuchten in einer Kammer 40 (Frampton, et al., 2004) bzw. 24 (Gong, et al., 2008) gesunde und asthmatische Probanden. Bei Frampton et al. atmeten die Probanden über ein Mundstück bestimmte Konzentrationen ultrafeiner Kohlenstoff-Partikel ein, die im Labor künstlich hergestellt wurden. Bei Gong et al. erfolgte die Inhalation der ultrafeinen Partikel, die in einem stark verkehrsbelasteten Vorort von Los Angeles gesammelt wurden, über eine Gesichtsmaske oder als

Ganzkörperexposition. Bei beiden Studien wurde die Exposition zwei Stunden unter körperlicher Anstrengung durchgeführt. Die Untersuchungen der gesundheitlichen Auswirkungen fanden unmittelbar vor der Exposition, unmittelbar danach, 3,5 Stunden danach und einen Tag danach (bei den asthmatischen Probanden zusätzlich zwei Tage danach) statt. Diese beinhalteten die Messung der Lungenfunktion mittels Spirometrie, der Sauerstoffsättigung mittels Pulsoxymetrie, des Blutdruckes und ein EKG. Neben der Messung des exhalieren NO wurden immunologischer Parameter im Sputum sowie zahlreiche Marker der systemischen Entzündung im peripheren Blut bestimmt (Lymphozyten, inflammatorische Zytokine, Koagulationsfaktoren, Akut-Phase-Proteine). Die Durchführung dieser Tests dauerte je zwei Stunden.

Auch hier wurden nur sehr milde oder gar keine Veränderungen der Lungenfunktion beobachtet. Bei Gong et al. wird eine minimale Abnahme der FEV1 vier Stunden nach Exposition sowie am darauffolgenden Tag beschrieben, doch auch diese ist vergleichbar mit den gewöhnlichen Abweichungen bei den wiederholten Spirogrammen eines Einzelnen (Gong, et al., 2008). Bei Frampton et al. trat keinerlei Veränderung der Lungenfunktion auf (Frampton, et al., 2004). Bei Gong et al. war außerdem eine geringe Abnahme der Sauerstoffsättigung zu verzeichnen, leichte Veränderungen im EKG (Verlangsamung der Herzfrequenz, verkürztes QT-Intervall) zeigten sich in beiden Studien. Frampton et al. beschreiben außerdem feine Veränderungen in den Leukozytensubpopulationen (sowohl ein Anstieg als auch Abfall einiger Entzündungszellen traten auf). Bei Gong et al. hingegen wurde kein Hinweise auf ein inflammatorisches Geschehen im Blut gefunden. Insgesamt kommen beide Studien zu der Schlussfolgerung, dass zwar einzelne negative gesundheitliche Veränderungen beobachtet wurden, doch waren diese so minimal, dass sie nicht als klinisch relevant berücksichtigt werden konnten. Der Verdacht auf akute Entzündungsreaktionen oder andere signifikante Lungenveränderungen wurde nicht bestätigt.

Die geringen Auswirkungen auf die Lungenfunktion decken sich mit den Tendenzen, die hier im Probeversuch beobachtet wurden. Die Messung der Sauerstoffsättigung und der Herzfrequenz könnte ohne größeren Aufwand in die geplante Studie mit aufgenommen werden. Auch ließe sich die Anfertigung eines EKG diskutieren, wobei dies wiederum zeitaufwendiger und vor allem für weibliche Probanden als unangenehm empfunden werden kann. Überlegungen zur Bestimmung zusätzlicher inflammatorischer Parameter wurden bereits unter 3.4.3.2 angesprochen.

Ein weiteres Projekt, das zum Vergleich herangezogen werden soll, ist die einleitend bereits erwähnte Studie der Universität Gießen, die zum einen Druckeremissionen genauestens untersuchte, zum anderen gesundheitliche Untersuchungen bei den Büroangestellten

vornahm. Eine gezielte Exposition der Laserdrucker-Emissionen fand hier aber nicht statt. Die umfangreiche Untersuchung der Teilnehmer beinhaltete neben Spirometrie und der Bestimmung von Allergie- und Entzündungsparametern (IgE, CRP, Stickoxid im Exhalat) auch soziodemographische Daten und Angaben über individuelle Charakteristika (Lebenszufriedenheit und Umweltbesorgnis), Arbeitsplatz bezogene Beschwerden und die körperliche und seelische Gesundheit. Die klinisch-chemischen und hämatologischen Untersuchungen sowie die NO-Konzentrationen gaben keine Hinweise auf Entzündungsprozesse z.B. der Atemwege. Die von den Probanden im Zusammenhang mit Tonern berichteten Beschwerden ließen sich mit jenen des "Sick-Building-Syndroms" (SBS) vergleichen. Bei diesem seit längerem bekannten Syndrom, das mit Ursachen und Expositionen aus Büro und Ausstattung in Zusammenhang gebracht wird, wird eine multifaktorielle Genese angenommen. Diese Ergebnisse sind aber nur schwer auf die vorliegende Studie zu übertragen, da der Studiencharakter zu unterschiedlich ist. Um herauszufinden, inwieweit bei dieser beobachteten Symptomatik in Büroräumen die Exposition gegenüber laserdrucker-spezifischen Stäuben eine Rolle spielt, ist ein ähnliches Studiendesign, wie dies in der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurde, nötig.

## 4 Zusammenfassung

Zahlreiche internationale Studien beschäftigen sich mit dem Thema Nanopartikel - mit deren Auswirkungen auf Mensch und Umwelt, den genauen Wirkmechanismen, ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften, mit Partikelquellen und Expositionsszenarien. In In-vitro-Studien wurden Aufsehen erregende Ergebnisse über zelluläre Interaktionen der Nanopartikel veröffentlicht. Eine Übertragung dieser Forschungsergebnisse auf den Menschen ist nach heutigem Wissensstand aber nicht möglich. Auch eine hinreichende Erforschung der Langzeitwirkungen dieser chemisch, physikalisch und technisch höchst unterschiedlichen Nanopartikel ist in naher Zeit nicht absehbar, daher muss zunächst das Vorsorgeprinzip gelten. Dafür ist es wichtig, zu wissen, wann und in welchem Ausmaß wir es auch im Alltag mit den Partikeln zu tun haben.

Hierfür wurden in **Teil A** dieser Arbeit mit verschiedenen CPC-Messgeräten die Konzentrationen ultrafeiner Partikel in der Raumluft gemessen, die bei Inbetriebnahme elektrischer Geräte (Laserdrucker, Heißluftfön, Mikrowelle, Staubsauger) oder Benutzung alltäglicher Gegenstände (Imprägniersprays) entstehen. Mithilfe eines SMPS-Messgerätes wurde zusätzlich die Größenverteilung der Partikel bestimmt. Vergleichend hierzu wurden Messungen an Arbeitsplätzen der Nanopartikelproduktion durchgeführt.

Zusammenfassend sind alle in der Arbeit untersuchten Gebrauchsgegenstände als beachtliche Quellen für ultrafeine Partikel zu werten. Die ermittelten Partikelkonzentrationen sind mit 18.000 bis 100.000 P/cm<sup>3</sup> vergleichbar mit den Konzentrationen anderer typischer Partikelquellen in Innenräumen (z.B. Kochen), wie sie vielfach in Studien publiziert sind.

In einer Studie der Europäischen Union, "Industrial application of nanomaterials – chances and risks", heißt es: "Unbeabsichtigt freigesetzte Nanopartikel, die etwa durch Verbrennungsprozesse im Verkehr oder bei der Energieumwandlung, bei mechanischen Verschleißvorgängen oder konventionellen industriellen Prozessen entstehen, tragen gegenwärtig mehr zur anthropogenen Nanopartikelemission bei als die industrielle Nanopartikelproduktion.“ Der Vergleich mit den Konzentrationen an zwei Arbeitsplätzen der Nanopartikelherstellung bestätigt diese Aussage. Hier wurden, aufgrund der hohen Luftaustauschrate durch die Lüftungsanlage, vergleichsweise geringe Konzentrationen gemessen.

Im Rahmen dieser Arbeit lässt sich jedoch keine Aussage über die physikalische und chemische Beschaffenheit sowie über die Toxizität der Partikel treffen.

So wichtig personenbezogene Schutzmaßnahmen am Arbeitsplatz sind, vorrangiges Ziel sollte die Verhinderung der Emissionen sein. Und - worauf die Ergebnisse dieser Arbeit hinweisen - der private Bereich im Alltag, bei dem eine hohe Anzahl ultrafeiner Partikel unbeabsichtigt freigesetzt wird, darf bei der Diskussion um die Nanotechnologie nicht vergessen werden.

Ziel der Untersuchung in **Teil B** der Arbeit war es, in einem Versuch mit fünf Probanden die akuten Auswirkungen von laserdruckerspezifischen Nanopartikeln auf eine Reihe von Parametern der Atemwegs- und Lungenfunktion zu testen. Gleichzeitig diente der Versuch als Machbarkeitsstudie. In einer Klimakammer wurden drei Probanden eine Stunde lang einer hohen Konzentration ultrafeiner Partikel exponiert, die ein Laserdrucker (*high emitter*) freisetzte. Als Kontrollgruppe dienten zwei Probanden, die dem gleichen Ablauf unterzogen wurden, jedoch kam bei ihnen in der Klimakammer ein Druckgerät zum Einsatz, das nur wenige Nanopartikel freisetzt (*low emitter*). Unmittelbar vor und nach der Exposition und nochmals eine Stunde später wurden folgende Untersuchungen an den Probanden durchgeführt: Messung des exhalierten CO und NO, Spirometrie und CO-NO-Diffusions-Messung.

Aus den Pilot-Ergebnissen lässt sich kein Hinweis darauf finden, der auf eine akute Beeinträchtigung der Lungenfunktion schließen ließe. Zwar wiesen einzelne Parameter unspezifische leichte Schwankungen auf, signifikante Veränderungen zeigten sich aber nicht.

Bei dieser Studie handelte es sich um eine Machbarkeitsstudie. Verallgemeinernde Aussagen im Hinblick auf die gesundheitlichen Effekte sind daher nicht möglich, die Ergebnisse können jedoch in ihrer Tendenz bewertet werden. Die konkreten Fragestellungen die praktische Durchführbarkeit betreffend konnten ausreichend beantwortet werden und sollen als Grundlage für weiterführende Untersuchungen dienen. Zusammenfassend sind für eine zukünftige Studie folgende Verbesserungsvorschläge wichtig: Eine größere Anzahl an Probanden, die Exposition der Teilnehmer sowohl mit dem *low emitter* als auch dem *high emitter*, die Exposition von nur jeweils einem Probanden in der Kammer, die Bestimmung mindestens eines zusätzlichen Entzündungs-Akut-Parameters, sowie die Messung bestimmter Kontrollwerte in der Kammerluft.

## 5 Literaturverzeichnis

- Abraham, J. L., Siwinski, G. and Hunt, A. (2002). Ultrafine Particulate Exposure in Indoor, Outdoor, Personal and Mobile Environments: Effects of Diesel, Traffic, Pottery Kiln, Cooking and HEPA Filtration on Micro-environmental Particle Number Concentration. *Ann Occup Hyg* **46**, 406-411.
- Afshari, A., Matson, U. and Ekberg, L. E. (2005). Characterization of indoor sources of fine and ultrafine particles: a study conducted in a full-scale chamber. *Indoor Air* **15**, 141-50.
- Bake, D. and Moriske, H.-J. (2006). Untersuchungen zur Freisetzung feiner und ultrafeiner Partikel beim Betrieb von Laserdruck-Geräten. [www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse/hintergrund/partikel-laserdrucker.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse/hintergrund/partikel-laserdrucker.pdf) (Abruf am 11.02.2010).
- Becker, H., Dubbert, W., Schwirn, K. and Völker, D. (2009). Umweltbundesamt (UBA): Nanotechnik für Mensch und Umwelt - Chancen fördern und Risiken mindern. <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3765.pdf> (Abruf am 19.01.2010).
- Berry, M. A., Shaw, D. E., Green, R. H., Brightling, C. E., Wardlaw, A. J. and Pavord, I. D. (2005). The use of exhaled nitric oxide concentration to identify eosinophilic airway inflammation: an observational study in adults with asthma. *Clin Exp Allergy* **35**, 1175-9.
- Brüske-Hohlfeld, I., Peters, A. and Wichmann, H.-E. (2005). Do Nanoparticles Interfere with Human Health? *GAIA - Ecological Perspectives for Science and Society* **14**, 21-23(3).
- Brüske-Hohlfeld, I., Preissler, G., Jauch, K. W., Pitz, M., Nowak, D., Peters, A. and Wichmann, H. E. (2008). Surgical smoke and ultrafine particles. *J Occup Med Toxicol* **3**, 31.
- Bundesinstitut für Risikobewertung (2008). BfR schließt Arbeiten zur „Toner“-Problematik mit einer gesundheitlichen Bewertung möglicher Risiken durch Druckeremissionen ab - Gesundheitliche Bewertung Nr. 014/2008 des BfR vom 31. März 2008, [http://www.bfr.bund.de/cm/252/bfr\\_schliesst\\_arbeiten\\_zur\\_toner\\_problematik\\_ab.pdf](http://www.bfr.bund.de/cm/252/bfr_schliesst_arbeiten_zur_toner_problematik_ab.pdf) (Abruf am 19.01.2010).
- Chalupa, D. C., Morrow, P. E., Oberdorster, G., Utell, M. J. and Frampton, M. W. (2004). Ultrafine particle deposition in subjects with asthma. *Environ Health Perspect* **112**, 879-82.
- Chou, C. C., Hsiao, H. Y., Hong, Q. S., Chen, C. H., Peng, Y. W., Chen, H. W. and Yang, P. C. (2008). Single-walled carbon nanotubes can induce pulmonary injury in mouse model. *Nano Lett* **8**, 437-45.
- Dennekamp, M., Howarth, S., Dick, C. A., Cherrie, J. W., Donaldson, K. and Seaton, A. (2001). Ultrafine particles and nitrogen oxides generated by gas and electric cooking. *Occup Environ Med* **58**, 511-6.
- Dressel, H., de la Motte, D., Reichert, J., Ochmann, U., Petru, R., Angerer, P., Holz, O., Nowak, D. and Jorres, R. A. (2008a). Exhaled nitric oxide: independent effects of atopy, smoking, respiratory tract infection, gender and height. *Respir Med* **102**, 962-9.

- Dressel, H., Filser, L., Fischer, R., de la Motte, D., Steinhäusser, W., Huber, R. M., Nowak, D. and Jorres, R. A. (2008b). Lung diffusing capacity for nitric oxide and carbon monoxide: dependence on breath-hold time. *Chest* **133**, 1149-54.
- Dressel, H., Filser, L., Fischer, R., Marten, K., Müller-Lisse, U., de la Motte, D., Nowak, D., Huber, R. M. and Jorres, R. A. (2009). Lung diffusing capacity for nitric oxide and carbon monoxide in relation to morphological changes as assessed by computed tomography in patients with cystic fibrosis. *BMC Pulm Med* **9**, 30.
- Elihn, K., Ulvestad, B., Hetland, S., Wallen, A. and Randem, B. G. (2008). Exposure to ultrafine particles in asphalt work. *J Occup Environ Hyg* **5**, 771-9.
- Fine, P. M., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T. (1999). Characterization of Fine Particle Emissions from Burning Church Candles. *Environ Sci Technol* **33**, 2352-2362.
- Frampton, M. W. (2007). Does inhalation of ultrafine particles cause pulmonary vascular effects in humans? *Inhal Toxicol* **19 Suppl 1**, 75-9.
- Frampton, M. W., Utell, M. J., Zareba, W., Oberdorster, G., Cox, C., Huang, L. S., Morrow, P. E., Lee, F. E., Chalupa, D., Frasier, L. M., Speers, D. M. and Stewart, J. (2004). Effects of exposure to ultrafine carbon particles in healthy subjects and subjects with asthma. *Res Rep Health Eff Inst*, 1-47; discussion 49-63.
- Fromme H., Twardella D., Dietrich S., Heitmann D., Schierl R., B., L. and H., R. (2007). Particulate matter in the indoor air of classrooms—exploratory results from Munich and surrounding area. *Atmospheric Environment* **41**, 854-866.
- Fujitani, Y., Kobayashi, T., Arashidani, K., Kunugita, N. and Suemura, K. (2008). Measurement of the physical properties of aerosols in a fullerene factory for inhalation exposure assessment. *J Occup Environ Hyg* **5**, 380-9.
- Geiser, M., Casaulta, M., Kupferschmid, B., Schulz, H., Semmler-Behnke, M. and Kreyling, W. (2008). The role of macrophages in the clearance of inhaled ultrafine titanium dioxide particles. *Am J Respir Cell Mol Biol* **38**, 371-6.
- Geiser, M. and Kreyling, W. G. (2010). Deposition and biokinetics of inhaled nanoparticles. *Part Fibre Toxicol* **7**, 2.
- Geiser, M., Rothen-Rutishauser, B., Kapp, N., Schurch, S., Kreyling, W., Schulz, H., Semmler, M., Im Hof, V., Heyder, J. and Gehr, P. (2005). Ultrafine particles cross cellular membranes by nonphagocytic mechanisms in lungs and in cultured cells. *Environ Health Perspect* **113**, 1555-60.
- Gminski, R. and Mersch-Sundermann, V. (2006). Gesundheitliche Bewertung der Exposition gegenüber Tonerstäuben und gegenüber Emissionen aus Laserdruckern und Kopiergeräten – aktueller Erkenntnisstand ([http://www.nano-control.de/pdf\\_hm/UFP11%20%282006%295-MerschSundermann-Gminski.pdf](http://www.nano-control.de/pdf_hm/UFP11%20%282006%295-MerschSundermann-Gminski.pdf)). *Umweltmed Forsch Prax* **11** **5**, 269-300.
- Gong, H., Jr., Linn, W. S., Clark, K. W., Anderson, K. R., Sioutas, C., Alexis, N. E., Cascio, W. E. and Devlin, R. B. (2008). Exposures of healthy and asthmatic volunteers to concentrated ambient ultrafine particles in Los Angeles. *Inhal Toxicol* **20**, 533-45.
- Hannigan, M. P., Busby, W. F., Jr. and Cass, G. R. (2005). Source contributions to the mutagenicity of urban particulate air pollution. *J Air Waste Manag Assoc* **55**, 399-410.
- He, C., Morawska, L. and Taplin, L. (2007). Particle emission characteristics of office printers. *Environ Sci Technol* **41**, 6039-45.

- Jann, O. and Wilke, O. (2006). Emissionen aus Laserdruckern und -kopierern. *Umweltmed Forsch Prax* **11**, 309-317.
- Kniebe, T. (2009). Nano. *Süddeutsche Zeitung Magazin - Fünfzig Zeilen* **Heft 48/2009**.
- Kreyling, W. G., Semmler, M., Erbe, F., Mayer, P., Takenaka, S., Schulz, H., Oberdorster, G. and Ziesenis, A. (2002). Translocation of ultrafine insoluble iridium particles from lung epithelium to extrapulmonary organs is size dependent but very low. *J Toxicol Environ Health A* **65**, 1513-30.
- Link B., Gabrio T., Zöllner I., Schwenk M., Siegel D., Schultz E., Scharring, S. and P., B. (2004). Feinstaubbelastungen und deren gesundheitliche Wirkungen bei Kindern- Programm Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung (BWPLUS), Forschungsbericht FZKA-BWPLUS, Förderkennzeichen BWB 21007. <http://bwplus.fzk.de/berichte/SBer/BWB21007SBer.pdf>.
- Lioy, P. J., Wainman, T., Zhang, J. and Goldsmith, S. (1999). Typical household vacuum cleaners: the collection efficiency and emissions characteristics for fine particles. *J Air Waste Manag Assoc* **49**, 200-6.
- Long, C. M., Suh, H. H. and Koutrakis, P. (2000). Characterization of indoor particle sources using continuous mass and size monitors. *J Air Waste Manag Assoc* **50**, 1236-50.
- Mersch-Sundermann, V. H. (2008). Evaluierung möglicher Beziehungen zwischen Emissionen aus Büromaschinen, insbesondere aus Fotokopierern und Laserdruckern, und Gesundheitsbeeinträchtigungen bzw. Gesundheitsschäden bei exponierten Büroangestellten, Projektnummer: UFO-Plan FKZ 705 62 449. <http://www.uniklinik-freiburg.de/iuk/live/Aktuelles/Final-Highres.pdf> (Abruf 25.02.2010).
- Miller, A., Drake, P. L., Hintz, P. and Habjan, M. (2010). Characterizing Exposures to Airborne Metals and Nanoparticle Emissions in a Refinery. *Ann Occup Hyg*.
- Mitschik, S., Schierl, R., Nowak, D. and Jorres, R. A. (2008). Effects of particulate matter on cytokine production in vitro: a comparative analysis of published studies. *Inhal Toxicol* **20**, 399-414.
- Mohr, U., Ernst, H., Roller, M. and Pott, F. (2006). Pulmonary tumor types induced in Wistar rats of the so-called "19-dust study". *Exp Toxicol Pathol* **58**, 13-20.
- Moller, W., Felten, K., Sommerer, K., Scheuch, G., Meyer, G., Meyer, P., Haussinger, K. and Kreyling, W. G. (2008). Deposition, retention, and translocation of ultrafine particles from the central airways and lung periphery. *Am J Respir Crit Care Med* **177**, 426-32.
- Morawska, L. and Zhang, J. J. (2002). Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures. *Chemosphere* **49**, 1045-58.
- Morimoto, Y., Hirohashi, M., Kasai, T., Oyabu, T., Ogami, A., Myojo, T., Murakami, M., Nishi, K., Kadoya, C., Todoroki, M., Yamamoto, M., Kawai, K., Kasai, H. and Tanaka, I. (2009). Effect of polymerized toner on rat lung in chronic inhalation study. *Inhal Toxicol* **21**, 898-905.
- Morimoto, Y., Kim, H., Oyabu, T., Hirohashi, M., Nagatomo, H., Ogami, A., Yamato, H., Higashi, T., Tanaka, I. and Kasai, T. (2005). Effect of long-term inhalation of toner on extracellular matrix in the lungs of rats in vivo. *Inhal Toxicol* **17**, 153-9.
- Muller, L., Riediker, M., Wick, P., Mohr, M., Gehr, P. and Rothen-Rutishauser, B. (2010). Oxidative stress and inflammation response after nanoparticle exposure: differences between human lung cell monocultures and an advanced three-dimensional model of the human epithelial airways. *J R Soc Interface* **7 Suppl 1**, S27-40.

- Naclerio, R. M., Meier, H. L., Kagey-Sobotka, A., Adkinson, N. F., Jr., Meyers, D. A., Norman, P. S. and Lichtenstein, L. M. (1983). Mediator release after nasal airway challenge with allergen. *Am Rev Respir Dis* **128**, 597-602.
- Oberdorster, G., Elder, A. and Rinderknecht, A. (2009). Nanoparticles and the brain: cause for concern? *J Nanosci Nanotechnol* **9**, 4996-5007.
- Oberdorster, G., Ferin, J. and Lehnert, B. E. (1994). Correlation between particle size, in vivo particle persistence, and lung injury. *Environ Health Perspect* **102 Suppl 5**, 173-9.
- Oberdorster, G., Finkelstein, J. N., Johnston, C., Gelein, R., Cox, C., Baggs, R. and Elder, A. C. (2000). Acute pulmonary effects of ultrafine particles in rats and mice. *Res Rep Health Eff Inst*, 5-74; disc 75-86.
- Oberdörster, G., Oberdörster, E. and Oberdörster, J. (2005). Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles. *Environ Health Perspect* **113**, 823-839.
- Oberdorster, G., Sharp, Z., Atudorei, V., Elder, A., Gelein, R., Kreyling, W. and Cox, C. (2004). Translocation of inhaled ultrafine particles to the brain. *Inhal Toxicol* **16**, 437-45.
- Oberdorster, G., Sharp, Z., Atudorei, V., Elder, A., Gelein, R., Lunts, A., Kreyling, W. and Cox, C. (2002). Extrapulmonary translocation of ultrafine carbon particles following whole-body inhalation exposure of rats. *J Toxicol Environ Health A* **65**, 1531-43.
- Pacurari, M., Castranova, V. and Vallyathan, V. (2010). Single- and multi-wall carbon nanotubes versus asbestos: are the carbon nanotubes a new health risk to humans? *J Toxicol Environ Health A* **73**, 378-95.
- Pedersen, E. K., Bjorseth, O., Syversen, T. and Mathiesen, M. (2003). A screening assessment of emissions of volatile organic compounds and particles from heated indoor dust samples. *Indoor Air* **13**, 106-17.
- Pietropaoli, A. P., Frampton, M. W., Hyde, R. W., Morrow, P. E., Oberdorster, G., Cox, C., Speers, D. M., Frasier, L. M., Chalupa, D. C., Huang, L. S. and Utell, M. J. (2004). Pulmonary function, diffusing capacity, and inflammation in healthy and asthmatic subjects exposed to ultrafine particles. *Inhal Toxicol* **16 Suppl 1**, 59-72.
- Plitzko, S. (2009). Workplace exposure to engineered nanoparticles. *Inhal Toxicol* **21 Suppl 1**, 25-9.
- Poland, C. A., Duffin, R., Kinloch, I., Maynard, A., Wallace, W. A., Seaton, A., Stone, V., Brown, S., Macnee, W. and Donaldson, K. (2008). Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study. *Nat Nanotechnol* **3**, 423-8.
- Reller, A. (2005). Es scheint, als hätt' das Kleinste die große Welt verückt... *GAIA - Ecological Perspectives for Science and Society* **14**, 12-13(2).
- Roblegg, E., Sinner, F. and Zimmer, A. (2006). Gesundheitsrisiken der Nanotechnologie. *nanoGesund*, [http://www.nanoinitiative.at/evo/web/nano/1165\\_EN.pdf](http://www.nanoinitiative.at/evo/web/nano/1165_EN.pdf) (Abruf am 11.02.2010).
- Samet, J. M., Rappold, A., Graff, D., Cascio, W. E., Berntsen, J. H., Huang, Y. C., Herbst, M., Bassett, M., Montilla, T., Hazucha, M. J., Bromberg, P. A. and Devlin, R. B. (2009). Concentrated ambient ultrafine particle exposure induces cardiac changes in young healthy volunteers. *Am J Respir Crit Care Med* **179**, 1034-42.

- Schripp, T., Mulakampilly, S. J., Delius, W., Uhde, E., Wensing, M., Salthammer, T., Kreuzig, R., Bahadir, M., Wang, L. and Morawska, L. (2009). Comparison of ultrafine particle release from hardcopy devices in emission test chambers and office rooms. *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft* **96**, 71-76.
- Schripp, T., Wensing, M., Uhde, E., Salthammer, T., He, C. and Morawska, L. (2008). Evaluation of ultrafine particle emissions from laser printers using emission test chambers. *Environ Sci Technol* **42**, 4338-43.
- Seipenbusch, M., Binder, A. and Kasper, G. (2008). Temporal evolution of nanoparticle aerosols in workplace exposure. *Ann Occup Hyg* **52**, 707-16.
- Takagi, A., Hirose, A., Nishimura, T., Fukumori, N., Ogata, A., Ohashi, N., Kitajima, S. and Kanno, J. (2008). Induction of mesothelioma in p53<sup>+/-</sup> mouse by intraperitoneal application of multi-wall carbon nanotube. *J Toxicol Sci* **33**, 105-16.
- Valavanidis, A., Fiotakis, K. and Vlachogianni, T. (2008). Airborne particulate matter and human health: toxicological assessment and importance of size and composition of particles for oxidative damage and carcinogenic mechanisms. *J Environ Sci Health C Environ Carcinog Ecotoxicol Rev* **26**, 339-62.
- Wagenmann, M., Barody, F. M., Desrosiers, M., Hubbard, W. C., Ford, S., Lichtenstein, L. M. and Naclerio, R. M. (1996). Unilateral nasal allergen challenge leads to bilateral release of prostaglandin D<sub>2</sub>. *Clin Exp Allergy* **26**, 371-8.
- Wallace, L. (2000). Real-time monitoring of particles, PAH, and CO in an occupied townhouse. *Appl Occup Environ Hyg* **15**, 39-47.
- Wallace, L. (2006). Indoor Sources of Ultrafine and Accumulation Mode Particles: Size Distribution, Size-Resolved Concentrations, and Source Strengths. *Aerosol Science and Technology* **40**, 348-360.
- Wallace, L. and Howard-Reed, C. (2002). Continuous monitoring of ultrafine, fine, and coarse particles in a residence for 18 months in 1999-2000. *J Air Waste Manag Assoc* **52**, 828-44.
- Wallace, L. and Ott, W. (2010). Personal exposure to ultrafine particles. *J Expo Sci Environ Epidemiol*.
- Wallace, L., Wang, F., Howard-Reed, C. and Persily, A. (2008). Contribution of gas and electric stoves to residential ultrafine particle concentrations between 2 and 64 nm: size distributions and emission and coagulation reemission and coagulation rates. *Environ Sci Technol* **42**, 8641-7.
- Wang, D., Clement, P., Smitz, J., de Waele, M. and Derde, M. P. (1995). Monitoring nasal allergic inflammation by measuring the concentration of eosinophil cationic protein and eosinophils in nasal secretions. *Allergy* **50**, 147-51.
- Weichenthal, S., Dufresne, A., Infante-Rivard, C. and Joseph, L. (2007). Indoor ultrafine particle exposures and home heating systems: a cross-sectional survey of Canadian homes during the winter months. *J Expo Sci Environ Epidemiol* **17**, 288-97.
- Wensing, M., Schripp, T., Uhde, E. and Salthammer, T. (2008). Ultra-fine particles release from hardcopy devices: sources, real-room measurements and efficiency of filter accessories. *Sci Total Environ* **407**, 418-27.
- Wilke, D. O., Jann, D. O., Brödner, D., Schneider, U., Krockner, C., Kalus, S., Seeger, D. S. and Bückner, D. M. (2007). Prüfung von Emissionen aus Bürogeräten während der Druckphase zur Weiterentwicklung des Umweltzeichens Blauer Engel für

- Laserdrucker und Multifunktionsgeräte unter besonderer Berücksichtigung der Sicherung guter Innenraumluftqualität. [http://www.blauer-engel.de/\\_downloads/publikationen/3648.pdf](http://www.blauer-engel.de/_downloads/publikationen/3648.pdf) (Abruf am 11.02.2010).
- Yang, S. T., Wang, X., Jia, G., Gu, Y., Wang, T., Nie, H., Ge, C., Wang, H. and Liu, Y. (2008). Long-term accumulation and low toxicity of single-walled carbon nanotubes in intravenously exposed mice. *Toxicol Lett* **181**, 182-9.
- Zhang, J., Yao, X., Yu, R., Bai, J., Sun, Y., Huang, M., Adcock, I. M. and Barnes, P. J. (2010). Exhaled carbon monoxide in asthmatics: a meta-analysis. *Respir Res* **11**, 50.

Quellenangaben aus dem Internet

<http://www.bmbf.de> (Bundesministerium für Bildung und Forschung), Abruf am 19.01.2010

<http://www.bfr.bund.de> (Bundesinstitut für Risikobewertung), Abruf am 19.01.2010

<http://www.umweltbundesamt.de>, Abruf am 10.02.2010

<http://www.umweltbundesamt.at/umweltschutz/chemikalien/nanotechnologie/>, Abruf am 11.02.2010

[http://www.bmbf.de/pub/nanopartikel\\_kleine\\_dinge\\_grosse\\_wirkung.pdf](http://www.bmbf.de/pub/nanopartikel_kleine_dinge_grosse_wirkung.pdf)

(Bundesministerium für Bildung und Forschung), Abruf am 12.05.2010

<http://www.baua.de>, Abruf am 09.04.2010

<http://www.tsi.com>, Abruf am 19.01.2010

<http://www.grimm-aerosol.de>, Abruf am 02.02. 2010

<http://www.hessen-nanotech.de>, Abruf am 19.01.2010

<http://www.dguv.de/ifa/de/gestis/stoffdb/index.jsp#>, Abruf am 23.06.2010

<http://www.ipa.ruhr-uni-bochum.de/publik/info0103/endotoxin.php>, Abruf am 07.08.2010

<http://www.krank-durch-toner.de>, Abruf am 04.05.2010

Quellenangaben der Abbildungen aus dem Internet

**Abb. 2:** *Arbeitsweise eines Laserdruckers:* <http://de.wikipedia.org/wiki/Laserdrucker>, Abruf am 04.05.2010

**Abb. 4:** *SWCNT - Single Wall Carbon Nano Tube (links); MWCNT - Multiple Wall Carbon Nano Tube (rechts):* Bundesministerium für Bildung und Forschung: [http://www.bmbf.de/pub/nanopartikel\\_kleine\\_dinge\\_grosse\\_wirkung.pdf](http://www.bmbf.de/pub/nanopartikel_kleine_dinge_grosse_wirkung.pdf), Abruf am 12.05.2010

**Abb. 38a:** *Nanopartikel Aggregate und Agglomerate:* Bundesministerium für Bildung und Forschung: [http://www.bmbf.de/pub/nanopartikel\\_kleine\\_dinge\\_grosse\\_wirkung.pdf](http://www.bmbf.de/pub/nanopartikel_kleine_dinge_grosse_wirkung.pdf), Abruf am 12.05.2010

**Tab. 2:** *Übersicht der eingesetzten Messgeräte:*

*Grimm 1.108:* <http://www.dustmonitor.com/Occupational/1108.htm>, Abruf am 02.07.2010

*TSI 3007:* <http://tsi.com/en-1033/models.aspx>, Abruf am 02.07.2010

*TSI 3025A:* <http://www.faam.ac.uk/index.php/science-instruments/past-instruments/221-tsi-3025a-cpc>, Abruf am 02.07.2010

*TSI 3034:* <http://tsi.com/en-1033/models.aspx>, Abruf am 02.07.2010

## 6 Abkürzungsverzeichnis

AER	Air Exchange Rate, Luftaustauschrate
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
COPD	Chronic Obstructive Pulmonary Disease
CPC	Condensation Particle Counter
CRP	C-reaktives Protein
DLCO	Diffusionskapazität der Lunge für Kohlenstoffmonoxid
DLNO	Diffusionskapazität der Lunge für Stickstoff
Dm	Membranöse Leitfähigkeit
DMA	Differential Mobility Analyser
DNS	Desoxyribonucleinsäure
ECP	Eosinophile Cationische Protein
EGFR	Epidermal Growth Factor Receptor
EKG	Elektrokardiogramm
FEV <sub>1</sub>	Forciertes expiratorisches Volumen nach 1 Sekunde
FVC	Forcierte Vitalkapazität
Hb	Hämoglobin
KK	Klimakammer
kPa	Kilopascal
MEF	Maximal Expiratory Flow
ml	Milliliter
ml/s	Milliliter pro Sekunde
MW	Mittelwert
MWCNT	Multi Wall Carbon Nano Tube
nm	Nanometer
NO	Stickstoff
NP	Nanopartikel
PEF	Peak Expiratory Flow
P/L	Partikelanzahl pro Liter
P/cm <sup>3</sup>	Partikelanzahl pro Kubikzentimeter
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
ROS	Reaktive Sauerstoffspezies
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer

---

SVOC	Semi Volatile Organic Compounds
SWCNT	Single Wall Carbon Nano Tube
UBA	Umweltbundesamt
UFP	Ultrafeine Partikel
VA-SB	Alveoläres Volumen
VC	Vitalkapazität
Vc	Pulmonal-kapilläres Volumen
VOC	Volatile Organic Compounds

## 7 Danksagung

Ganz besonders möchte ich Herrn Dr. rer. nat. Schierl, der mir dieses aktuelle und interessante Thema anvertraute, für die großartige Betreuung danken. Sein Lob und seine wertvollen Ratschläge, Anregungen und Hilfestellungen motivierten mich ungemein und trugen ganz erheblich zum Gelingen dieser Arbeit bei. Vielen herzlichen Dank für diese tolle, rundherum gute Begleitung.

Herrn PD Dr. rer. nat. Jörres danke ich sehr für seine Unterstützung und kompetente Hilfe bei der Planung und Durchführung des zweiten Teils der Arbeit.

Des Weiteren spreche ich Herrn Prof. Dr. med. Nowak, dem Direktor des Institutes, an dessen Einrichtung ich diese Arbeit durchführen durfte, meinen Dank aus.

Die Messungen und die Versuche in der Klimakammer wären nicht möglich gewesen ohne Herrn Quorolli. Ich möchte ihm meinen besonderen Dank aussprechen für die Erklärungen der Messgeräte und seine freundliche Hilfe bei der Erstellung der Grafiken, bei der Auswertung der Excel-Tabellen und bei den gemeinsamen Messungen.

Frau Dorothea de la Motte hat mich geduldig in die Lungenfunktionsdiagnostik eingewiesen. Für die fröhlichen lehrreichen Stunden möchte ich mich sehr herzlich bedanken.

Herrn Dr. med. Dressel danke ich sehr für die Hilfe bei der Deutung und Auswertung und korrekten Zusammenstellung der Lungenfunktionsergebnisse.

Ein weiterer großer Dank gilt den fünf Versuchsteilnehmern Nadine, Maria, Andreas, Tina und Eva, ohne die der zweite Teil der Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Marie-Anne, mit der ich Freud und Leid des Schreibens unserer Dissertationen geteilt habe, danke ich für den gemeinsamen Gedankenaustausch und die wertvollen Kaffe-Pausen und meinem Freund Sven für seine große Geduld, die er für mich aufbrachte.

Zuletzt möchte ich ganz besonders meinen Eltern danken, die mir mein Studium mit all seinen Vorzügen ermöglichten und mir während der gesamten Zeit durch Motivation und Anerkennung den Rücken stärkten.

## 8 Lebenslauf

### Persönliche Daten

Geburtsdatum: 16.02.1982

Geburtsort: Eggenfelden, Deutschland

Nationalität: Deutsch

### Ausbildung

#### Schulische Ausbildung

Sep 1988 - Aug 1992: Grundschule Winhöring

Aug 1992 - Mai 2001: König-Karlmann-Gymnasium Altötting

Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

#### Studium

Apr 2003 - Nov 2009: Studium der Humanmedizin an der Ludwig-Maximilians-Universität München, Approbation Feb 2010

#### Praktisches Jahr

Aug 2008 - Okt 2008: Chirurgie: Klinik Dr. Rinecker, München

Okt 2008 - Dez 2008: Chirurgie: Tribhuvan University Teaching Hospital Kathmandu, Nepal

Dez 2008 - Apr 2009: Innere Medizin: Poliklinik Innenstadt, München

Apr 2009 - Aug 2009: Gynäkologie: Kreisklinik Altötting

### Dissertation

Mär 2008 – Jan 2011: Thema: *Charakterisierung verschiedener Emissionsquellen von Nanopartikeln in Innenräumen und am Arbeitsplatz und Durchführung einer kontrollierten Probanden-Exposition gegenüber Emissionen aus Laserdruckern*  
Institut und Poliklinik für Arbeits- und Umweltmedizin der Ludwig-Maximilians-Universität München

### **Berufserfahrungen/ Praktische Tätigkeiten**

Jan 2011 - heute: Assistenzärztin für Innere Medizin am Kreiskrankenhaus Erding

Feb 2010 – Dez 2010: Prüffärztin auf selbstständiger Basis in der klinischen Forschung als External Clinical Unit Investigator am Institut Harrison Clinical Research München

Mär 2007 - Jun 2007: Freiwilligenarbeit als Medizinstudentin bei einem Public Health Project in Guatemala, Chaculá ("CEIBA")

Jun 2004 – Dez 2010: Persönliche Assistenz für Menschen mit Behinderung bei Vereinigung Integrations-Förderung e.V., München

Okt 2002- Feb 2003: Freiwilligenarbeit in einer Einrichtung für Kinder mit Behinderungen in Bolivien, Sucre („Instituto Psicopedagógico San Juan de Dios“)