



Universität für Bodenkultur Wien
University of Natural Resources
and Life Sciences, Vienna

Masterarbeit

Ansätze zur Risikobewertung von Graphen- haltigen Wasserfiltern entlang des Lebenszyklus

verfasst von

Katharina VIZRAL, BSc

im Rahmen des Masterstudiums

Umwelt- und Bioressourcenmanagement

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieurin

Wien, November 2021

Betreut von:

Univ.Prof.ⁱⁿ Dipl.Ing.ⁱⁿ Dr.ⁱⁿ nat. techn. Marion Huber-Humer

Dipl.Ing. Dr. Florian Part

Institut für Abfallwirtschaft

Department für Wasser, Atmosphäre und Umwelt

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre eidesstattlich, dass ich die Arbeit selbständig angefertigt habe. Es wurden keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Formulierungen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Prüferin/ keinem anderen Prüfer als Prüfungsleistung eingereicht.

Mir ist bekannt, dass Zuwiderhandeln geahndet wird („Verwendung unerlaubter Hilfsmittel“) und weitere rechtliche Schritte nach sich ziehen kann.

Kurzfassung

Das Nanomaterial Graphen wird aufgrund seiner einzigartigen Eigenschaften in einer Vielzahl an Produkten eingesetzt, um deren Funktionen zu verbessern. Unter anderem findet es Anwendung in Membranen für Wasserfilter, da sich durch die Zugabe von Graphenoxid die Filterleistung verbessert. Nanomaterialien können jedoch eine Gefahr für Umwelt und Menschen darstellen. Um das Risiko von Graphen festzumachen, wurde eine Literaturrecherche durchgeführt. Die dabei herangezogenen Studien zeigen, dass das Risiko von der Dosierung des Nanomaterials abhängig ist. Die Studien belegen, dass Graphen sowie Graphenoxid für einige Vorgänge in Boden und Wasser förderlich sein kann. In anderen Fällen hat es wiederum toxische Auswirkungen, unter anderem auf einige Pflanzen und Lebewesen. Zum Verhalten in der Luft bzw. als Aerosol liegen keine Studien vor. Um bereits vor Markteinführung mögliche Freisetzungen und den Verbleib von Graphen innerhalb der Europäischen Union (EU) aufzuzeigen, wurde eine Stoffflussanalyse erstellt. Dafür wurde ein minimales und maximales Marktpotential von rund 194 t beziehungsweise 386 t Graphenoxid auf Basis von Befragungen der EU-Bevölkerung, durchgeführt von der Europäischen Kommission, für das Bezugsjahr 2015 angenommen. Anschließend wurden Freisetzungsraten von Graphenoxid berechnet. Dabei wird eine Freisetzung bei Produktion und Recycling in Luft und Prozesswasser angenommen, wodurch es im Weiteren in die Abwasserbehandlung gelangt. Während der Nutzung kommt es zu keiner Freisetzung in das gefilterte Wasser. Über die Sammlung von gemischten Siedlungsabfall gelangen die Filtermembrane in die thermische Verwertung beziehungsweise direkt oder als feste Verbrennungsrückstände auf die Deponie. Auf einer kontrollierten Deponie mit technischen Barrieren verbleibt das Nanomaterial, und es kommt zu keiner weiteren Freisetzung. In der Verbrennungsanlage wird das Graphenoxid zerstört oder umgewandelt. Auf den Verbrennungsprozess hat Graphen in den geringen Mengen keinen Einfluss. Das verbleibende Graphen wird in geringen Mengen in die Luft freigesetzt und bleibt zudem in der Schlacke und Asche zurück. Diese werden wiederum ebenfalls auf Deponien gebracht. In der Kläranlage kann Graphenoxid aufgrund seiner hohen Sorptionskapazität die Reinigungsleistung verbessern und gelangt teilweise über das gereinigte Wasser in den natürlichen Wasserkreislauf. Ein weiterer Teil verbleibt im Klärschlamm. Dieser wird anschließend kompostiert, anaerob behandelt, der thermischen Verwertung zugeführt oder direkt auf landwirtschaftliche Flächen ausgetragen. Auf Kompostierung und anaerobe Behandlung hat Graphenoxid dosisabhängige positive Auswirkungen auf den Prozessablauf. Unter anderem fördert es den Abbau organischer Substanzen. Durch Düngung gelangt das Nanomaterial schlussendlich in den Boden. Es bedarf Langzeitstudien, um genauere Aussagen über die Auswirkungen von Graphen auf die Umwelt in der EU treffen zu können.

Abstract

Due to its unique properties, the nanomaterial graphene is used in a wide range of products to improve their functions. Among other things, it is used in membranes for water filters, as the addition of graphene oxide improves filter performance. However, nanomaterials can pose a risk to the environment and humans. To assess the risk of graphene, a literature review was conducted. The studies consulted show that the risk depends on the dosage of the nanomaterial. These show that graphene as well as graphene oxide can be beneficial for some processes in soil and water. In other cases, it has toxic effects, including on some plants and living organisms. No studies are available on its behavior in the air or as an aerosol. In order to identify possible releases and fate of graphene within the European Union (EU) prior to market introduction, a material flow analysis was prepared. For this purpose, a minimum and maximum market potential of around 194 t and 386 t of graphene oxide, respectively, was assumed on the basis of surveys of the EU population, conducted by the European Commission, for the reference year 2015. Subsequently, release rates of graphene oxide were calculated. A release into air and process water during production and recycling is assumed, whereby it subsequently enters wastewater treatment. During use, there is no release into filtered water. Via the collection of mixed municipal waste, the filter membranes are sent to thermal recycling or directly as solid incineration residues to landfill. At landfills with technical barriers, the nanomaterial should remain within the site and no further release occurs. In the incinerator, the graphene oxide is decomposed and transformed. Graphene in small quantities has no influence on the incineration process. The remaining graphene is released into the air in small quantities and also remains in the slag and ash. These, in turn, are also sent to the landfill. In the wastewater treatment plant, graphene oxide can improve the purification performance due to its high sorption capacity, and some of it enters the natural water cycle via the purified water. Another part remains in the sewage sludge. This is then composted, treated anaerobically, sent for thermal recycling or discharged onto agricultural land. On composting and anaerobic treatment, graphene oxide has dose-dependent positive effects on the process flow. Among other things, it promotes the decomposition of organic substances. Through fertilization, the nanomaterial eventually enters the soil. Long-term studies are needed to make more precise statements about the effects of graphene on the environment in the EU.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Stand des Wissens.....	2
2.1 Definition von Nanomaterialien	3
2.2 Definition von Graphen	5
2.2.1 Eigenschaften von Graphen	7
2.2.2 Herstellungsmöglichkeiten von Graphen.....	8
2.2.3 Modifikationen von reinem Graphen.....	10
2.3 Einsatzgebiete	12
2.3.1 Polymer-Komposite	12
2.3.2 Elektronik.....	13
2.3.3 Biomedizinische Technik	14
2.3.4 Luft- und Raumfahrt.....	14
2.3.5 Membrantechnologie	14
2.4 Ökonomisches Potenzial.....	16
3. Material und Methode.....	17
3.1 Literaturrecherche	18
3.2 Stoffflussanalyse	18
4. Ergebnisse	20
4.1 Mögliche Umweltauswirkungen.....	20
4.1.1 Ökotoxikologische Auswirkungen.....	21
4.1.2 Humantoxikologische Auswirkungen.....	26
4.2 Exkurs zur Risikobewertung gemäß REACH	31
4.3 Stoffflussanalyse für Graphenoxid in Wasserfilter.....	31
4.3.1 Produktbeschreibung.....	32
4.3.2 Marktpotential	33
4.3.3 Darstellung Stoffflussanalyse anhand Graphenoxid-haltiger Wasserfilter	39
4.3.4 Produktionsphase	44
4.3.5 Nutzungsphase.....	44
4.3.6 Entsorgungsphase.....	45
5. Fazit	61
Literaturverzeichnis	64
Anhang.....	83

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Schematische Darstellung der Einteilung von Nanomaterialien (in Anlehnung an Krug & Wick, 2011)	4
Abb. 2 Visualisierung von Graphen-Schichten mittels einer Transmissionselektronenmikroskopie (Lategan et al., 2018)	5
Abb. 3 Mögliche Klassifizierung von Graphen nach lateraler Größe, Schichtdicke und C/O-Verhältnis (Wick et al., 2014)	6
Abb. 4 Schematische Darstellung der Permeation durch Graphen-basierte Nanokomposite (Tan und Thomas, 2016)	15
Abb. 5 Mikroskopische Aufnahmen des Wachstums der humanen Adenokarzinomzellen HAT-29 aus Drüsengewebe auf Glasträgern ohne (b) und mit (c) Graphenoxid-Film (Ruiz et al., 2011). Trotz fehlendem Maßstab ist ersichtlich, dass Graphenoxid als Wachstumsverstärker von Säugetierzellen wirkt.....	29
Abb. 6 Möglicher Expositionspfad von Graphenoxid in Wasserfiltern in der Europäischen Union für das Jahr 2015 in prozentueller Verteilung. Strichlierte Felder stellen Senken dar. (Eigene Darstellung)	40
Abb. 7 Möglicher Expositionspfad von Graphenoxid in Wasserfiltern in der Europäischen Union für das Jahr 2015 in Tonnen unter Annahme eines minimalen Marktpotential. Strichlierte Felder stellen Senken dar. (Eigene Darstellung)	41
Abb. 8 Möglicher Expositionspfad von Graphenoxid in Wasserfiltern in der Europäischen Union für das Jahr 2015 in Tonnen unter Annahme eines maximalen Marktpotential. Strichlierte Felder stellen Senken dar. (Eigene Darstellung)	42
Abb. 9 Transmissionselektronenmikroskopie von Kohlenstoffnanoröhren (obere Reihe) und Graphen (untere Reihe) in der Asche nach einer Verbrennung bei Temperaturen von (a) 500°C, (b) 650°C und (c) 850°C bei Luftatmosphäre (Kotsilkov et al., 2018)	50

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Befragungsergebnisse zur Unzufriedenheit mit der Qualität und dem Filterverhalten vor dem Trinken von Leitungswasser in der EU im Jahr 2015 (Eigene Darstellung nach Ecorys SEE, 2015).....	34
Tabelle 2 Umfrage zu Zufriedenheit und Trinkverhalten von Leitungswasser in der EU im Jahr 2015 (Eigene Darstellung, Daten von Ecorys SEE, 2015).....	35
Tabelle 3 Überblick minimales und maximales Marktpotential für Wasserfilter (Eigene Darstellung).....	36
Tabelle 4 Minimal zu erwartendes Marktpotential für Wasserfilter in der EU für das Jahr 2015 (Eigene Darstellung).....	36
Tabelle 5 Maximal zu erwartendes Marktpotential für Wasserfilter in der EU für das Jahr 2015 (Eigene Darstellung).....	37
Tabelle 6 Berechnete Stoffströme an Graphenoxid („Stoffebene“) in Wasserfiltern und Zusammenfassung der Transferkoeffizienten je Prozess (Eigene Berechnungen).....	38

Abkürzungsverzeichnis

C/N	Massenverhältnis von Kohlenstoff und Stickstoff
EU	Europäische Union
REACH	EU - Chemikalienverordnung – Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals

1. Einleitung

Technische Nanomaterialien sind Partikel im nanoskaligen Bereich, die gezielt in Produkten oder für Coating eingesetzt werden. Durch das weite Oberflächen zu Volumen-Verhältnis sind Nanomaterialien meist reaktiver als die Nichtnanoform eines Stoffes (Umweltbundesamt, s.a.). Außerdem können ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften von ihren größeren Pendanten abweichen (ECHA, s.a.) und sich im Laufe des Lebenszyklus verändern (Wigger et al., 2015). Dies macht sie nützlich für den Einsatz in den unterschiedlichsten Produkten der Bautechnik, Elektronik, Chemie, Textilindustrie oder Medizin (Martens et al., 2010). Folglich gibt es derzeit einen starken Anstieg in der Nutzung von technischen Nanomaterialien. Allerdings kann es durch den Einsatz zur Exposition und somit zu negativen Auswirkungen auf die Umwelt kommen (ECHA, s.a.). So können komplexe physikalische, chemische und biologische Interaktionen in der Umwelt stattfinden. Außerdem können Nanopartikel durch ihre geringe Größe natürliche Barrieren, wie beispielsweise die Haut, leichter durchdringen als mikroskalige Partikel.

Technische Nanomaterialien, die in die Umwelt gelangen, werden sie weitgehend umgewandelt. Durch Umwandlungen, wie Aggregation oder Verbindungen mit anderen Teilchen, können sich die physikochemischen Eigenschaften und damit auch das Umweltverhalten maßgeblich verändern. Jede Änderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften eines potenziellen Schadstoffes wirkt sich wiederum anders auf die Umwelt aus. Aufgrund vielfältiger Umwandlungen nach der Freisetzung gibt es derzeit keine umfassenden Daten zur Toxikologie von technischen Nanomaterialien. Trotzdem kann bereits nachgewiesen werden, dass technisches Nanomaterial in Biota aufgenommen werden und dort Veränderungen im Ökosystem hervorrufen (Cleveland et al., 2012). Wie genau sich technische Nanomaterialien in der Umwelt verbreiten ist noch nicht im Detail bekannt (Möller et al., 2013). Im Allgemeinen kann dies über diffusen Eintrag in Luft, Boden und Wasser erfolgen. Auch eine Aufnahme in den Körper durch direkten Kontakt, oder indirekt über andere Medien ist möglich.

Das Nanomaterial Graphen ist derzeit viel diskutiert. Aufgrund seiner außergewöhnlichen Eigenschaften wird es für eine Vielzahl an nützlichen Anwendungen eingesetzt. Aufgrund des steigenden Interesses und dem Wettlauf um Patente gibt es derzeit eine wissenschaftliche Forschungsinitiative der Europäischen Union (EU), das Graphene Flagship (Graphene Flagship, 2018). Ziel ist unter anderem, Innovationen im Bereich Graphen von der Entwicklung in kommerzielle Produkte zu vermarkten. Dazu zählt das Speerspitzenprojekt Graphil: Dieses zielt auf die Entwicklung von Graphen-haltigen Wasserfilter zur Reinigung von Trinkwasser in Haushalten ab (Graphene Flagship, 2020a). Da in Wasserfiltern das Derivat Graphenoxid eingesetzt wird, beziehen sich die Ergebnisse dieser Arbeit neben Graphen häufig auf Graphenoxid.

In Hinblick auf die aktuelle Thematik, welche die teils unbekannteren Umweltauswirkungen durch die Verwendung von Graphen betrifft, ergeben sich folgende Forschungsfragen:

- Welche physikalisch-chemischen Eigenschaften weist Graphen auf und für welche Anwendungen wird es am häufigsten eingesetzt?
- Wie sicher ist der Einsatz von Graphen in Wasserfiltern für den Haushalt?
 - Durch welche Mechanismen kann Graphen entlang des Produktlebenszyklus unbeabsichtigt freigesetzt werden?
 - Welche Auswirkungen hat dies auf abfallwirtschaftliche Prozesse?
 - Welches Risiko bergen hierbei abfallwirtschaftliche Prozesse?
 - Wo reichert sich freigesetztes Graphen in der Umwelt an?
- Wie können Graphen-haltige Produkte sicher entsorgt werden?
- Kann Graphen aus Wasserfiltern rückgewonnen werden?

Um die Forschungsfragen beantworten zu können, werden zu Beginn technische Nanomaterialien definiert. Dabei wird auch auf die rechtliche Lage innerhalb der EU eingegangen. Anschließend wird Graphen als Nanomaterial definiert und es werden Eigenschaften, Arten der Herstellung und Modifikationsmöglichkeiten von reinem Graphen hervorgehoben. Daraufhin werden mögliche Einsatzgebiete vorgestellt und es werden die ökonomischen Werte beleuchtet. Im Kapitel „Material & Methoden“ wird die Vorgehensweise dieser Arbeit genauer erläutert. Die Bearbeitung der Forschungsfragen erfolgt anhand einer Literaturrecherche. Anschließend werden mögliche Umweltauswirkungen, die sich durch die Nutzung von Graphen und Graphenoxid ergeben, aufgezeigt. Diese gliedern sich in ökotoxikologische und humantoxikologische Auswirkungen. Auf Basis dieser Erkenntnisse erfolgt eine Stoffflussanalyse zu Graphen-haltigen Wasserfiltern innerhalb der EU für das Bezugsjahr 2015. Dabei werden mögliche Expositionspfade während der Produktions-, Nutzungs-, Entsorgungs- und Recyclingphase erörtert. Der Fokus der Arbeit liegt auf der Entsorgungsphase von Graphen-haltigen Filtermembranen. Abschließend erfolgt ein Fazit zu Graphen-haltigen Wasserfiltern und deren Auswirkungen auf die Umwelt.

2. Stand des Wissens

Nanomaterial besitzt zumindest ein messbares Außenmaß im Nanobereich. Es kann aus einzelnen oder mehreren Elementen bestehen. Weiters kann es sich bei Nanomaterial um einfache oder komplexe, organische oder anorganische Substanzen handeln. Außerdem kann es eine Beschichtung haben, um seine spezifischen Eigenschaften zu erhalten (SCENIHR, 2010). Die Anwendung von Nanomaterialien in verschiedenen Bereichen ermöglicht wesentliche Verbesserungen der Produkteigenschaften. Durch die steigende Anwendung sind einheitliche Regelungen auf EU-Ebene notwendig (ISO, 2015).

Die Einteilung von Nanomaterialien kann nicht nach konventionellen Kriterien erfolgen. Technische Nanomaterialien sind aufgrund ihrer Eigenschaften oft schwer zu messen und wegen ihrer Komplexität aufwändig zu kategorisieren (Kreyling et al., 2010). Die Parameter Partikelgröße, Morphologie, Agglomerationszustand und die

Eigenschaften der spezifischen Oberfläche haben unterschiedliche Auswirkungen auf biologische und umweltrelevante Interaktionen (ISO, 2015). Da es für Gesetze und Regulationen jedoch klare und schnelle Unterscheidungskriterien benötigt, ist eine einfache und nachvollziehbare Klassifizierung notwendig (Kreyling et al., 2010). Weiters benötigt es einheitliche Messerverfahren, um Vergleiche möglich zu machen (EU, 2011).

Da der Parameter „Messgröße“ einen weltweit einheitlichen Vergleich möglich macht, hat der von der EU-Kommission beauftragte Ausschuss „Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks“ diesen als die am besten geeignete Messgröße empfohlen. Wesentlich hierbei ist neben der Größe auch die Anzahl der Dimensionen, die sich innerhalb des vorgegeben Größenbereichs befinden. Der ausschließliche Bezug auf die Größe ist allerdings kritisch zu betrachten, da sich physikalische und chemische Eigenschaften von technischem Nanomaterial abhängig von ihrer Größe ändern können. Außerdem sollte eine mögliche Größenverteilung der Partikel beachtet werden (SCENIHR, 2010).

2.1 Definition von Nanomaterialien

Die EU-Kommission hat 2011 eine Empfehlung zur Definition von Nanomaterialien veröffentlicht (EU, 2011). Anhand dieser Empfehlung soll in der EU bestimmt werden, ob sich ein Material als technisches Nanomaterial klassifiziert oder nicht. Technisches Nanomaterial ist laut einer Definition der EU Kommission (EU, 2011) *„[...] ein natürliches, bei Prozessen anfallendes oder hergestelltes Material, das Partikel in ungebundenem Zustand, als Aggregat oder als Agglomerat enthält, und bei dem mindestens 50 % der Partikel in der Anzahlgrößenverteilung ein oder mehrere Außenmaße im Bereich von 1 nm bis 100 nm haben.“*

Die EU-Kommission versteht unter einem Partikel ein sehr kleines Teilchen einer Substanz, welches definierte physikalische Grenzen hat. Ein Aggregat ist ein Material aus mehreren fest gebundenen oder verschmolzenen Partikeln (EU, 2011). Die Oberfläche kann dabei deutlich kleiner sein als die Summe der Oberflächen der einzelnen Partikel (ISO, 2015). Hingegen ist ein Agglomerat eine Ansammlung schwach gebundener Partikel oder Aggregate. Die aus dieser Bindung resultierende Oberfläche ist ähnlich der Summe der Oberflächen der einzelnen Partikel und Aggregaten (EU, 2011).

Nanomaterialien können, wie in Abbildung 1 ersichtlich, nach Krug und Wick (2011) in „Nanoobjekte“ und in „Nanostrukturierte Materialien“ eingeteilt werden. Aggregate und Agglomerate zählen neben anderen undefinierten Formen zu „Nanostrukturierten Materialien“. „Nanoobjekte“ sind Nanopartikel, Nanofasern und Nanoplättchen. Die Einteilung ist abhängig von der Anzahl der Dimensionen unter 100 nm (Umweltbundesamt, s.a.):

- *Nanopartikel (bei drei Dimensionen)*
- *Nanostäbchen, Nanodrähte und Nanoröhrchen (bei zwei Dimensionen)*
- *Nanoplättchen und Nanobeschichtungen (bei einer Dimension)*

Die von der EU-Kommission (EU, 2011) angegebene Untergrenze von 1 nm ist notwendig, da unter 1 nm die Unterscheidung zwischen Molekülen, Atomen und technischem Nanomaterial unklar wird. Moleküle und Atomen sollen jedoch nicht in die Definition von Nanomaterial fallen. Dennoch kann dies auch bei einer

Untergrenze von 1 nm nicht zur Gänze verhindert werden. Die Obergrenze für Nanomaterial von unter 100 nm stützt sich auf keine wissenschaftliche Belege (EU, 2011), da es keine eindeutige Begrenzung der Phänomene von Nanomaterial ab einer Größe von 100 nm gibt (Kreyling et al., 2010). Nanopartikel können weiters durch Beschichtungen oder durch Funktionalisierung mit langkettigen organischen Verbindungen diese Obergrenze überschreiten (SCENIHR, 2010). Auch Agglomerate können die Obergrenze überschreiten und trotzdem nanobezogene Eigenschaften besitzen. Allerdings haben sie aufgrund ihrer Größe geringere Fähigkeiten, biologische Barrieren zu durchdringen. Zusätzlich können Agglomerate einzelne Nanopartikel abgeben, beispielsweise bei Anwesenheit von Tensiden oder durch die Einwirkung bestimmter bio-chemischer Mittel (Auffan et al., 2009). Daher sollte die interne Struktur als Maßstab herangenommen werden. Diese ist allerdings, vor allem bei Agglomeraten und Aggregaten, teils schwierig zu messen (SCENIHR, 2010).

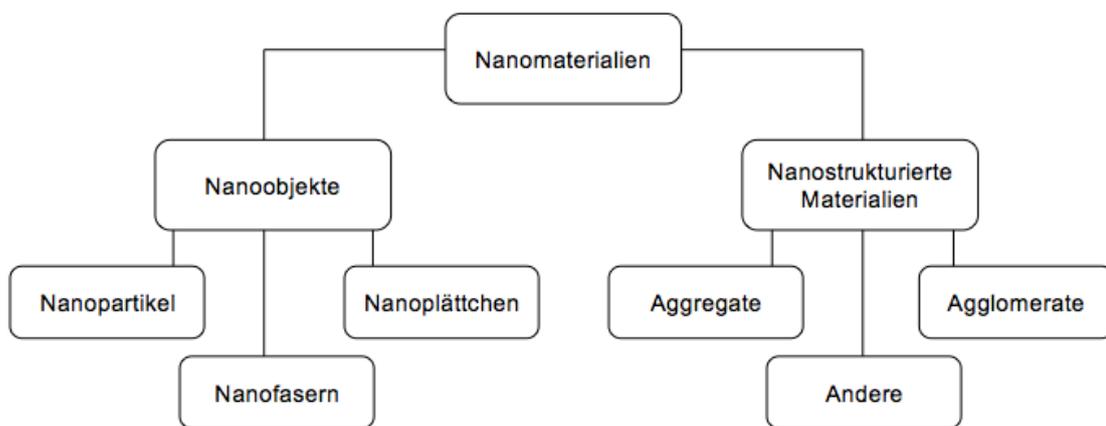


Abb. 1 Schematische Darstellung der Einteilung von Nanomaterialien (in Anlehnung an Krug & Wick, 2011)

Als komplementären Ansatz empfiehlt Kreyling et al. (2010) daher die Integration der volumenspezifischen Oberfläche in die Definition von Nanomaterial. Folglich klassifiziert sich ein Material dann als Nanomaterial, wenn die volumenspezifische Oberfläche gleich oder größer als $60 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ Materialvolumen ist. Der Vorteil ist, dass dieser Parameter leicht zu messen ist und häufig bereits standardmäßig von Produzenten erhoben wird.

Sollte ein Material zu weniger als 50 % aus Partikel mit einer Größe von 1 bis 100 nm bestehen, zählt dieses Material laut EU-Kommission nicht als Nanomaterial. Allerdings kann es unter bestimmten Umständen Ausnahmen geben. Dadurch gilt das Material auch dann als Nanomaterial, wenn 1 – 50 % der Partikel eine Größe von 1 – 100 nm haben. Dies kann beispielsweise aus Umwelt-, Gesundheits-, Sicherheits- oder Wettbewerbsgründen vorgegeben werden (EU, 2011). Eine weitere Ausnahme bilden Fullerene, einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren und Graphen-Flocken. Diese sind selbst mit einer oder mehreren Außenmaßen unter 1 nm als Nanomaterialien zu klassifizieren (EU, 2011).

Neben der von der EU-Kommission empfohlenen Definition von Nanomaterialien gibt es in der Wissenschaft auch andere Ansätze. Auffan et al. (2009) empfehlen beispielsweise eine Klassifizierung von Nanomaterialien bis zu einer Größe von 30 nm. Bis zu dieser Größe haben Nanopartikel Eigenschaften, die bei größeren Partikeln von über 30 nm großteils nicht mehr vorkommen. Ein Zusammenhang besteht hierbei mit der Anzahl an Atome, die an der Oberfläche lokalisiert sind. Diese steigt in Relation zum Volumen exponentiell, je kleiner das Nanopartikel ist.

Derzeit gibt es keine eigene Regulierung für Graphenoxid. Wissenschaftlich gesehen wird es als Nanomaterial klassifiziert. Die Größe von Graphenoxid variiert zwischen 100 nm und 300 μm , als umgerechnet 300.000 nm. Diese laterale Größe wird von Graphenoxid teilweise überschritten, weshalb es in diesen Fällen als Mikromaterial und nicht mehr als Nanomaterial eingestuft wird. Dennoch zeigt Graphenoxid als Mikromaterial ein sehr ähnliches Verhalten wie Graphenoxid, das in die Kategorie für Nanomaterial fällt. Damit ist die Obergrenze von 100 nm für einen Stoff wie Graphenoxid wissenschaftlich nicht korrelierend (Pendolino und Armata, 2017). Neben der lateralen Größe kann die Schichtdicke für eine genauere Klassifizierung herangezogen werden (Wick et al., 2014). Darauf wird im folgenden Kapitel näher eingegangen.

2.2 Definition von Graphen

Graphen ist sozusagen die Stammverbindung aller graphitischen Kohlenstoffformen. Es handelt sich um ein zweidimensionales Material auf Nanoskala. Es ist das dünnste derzeit bekannte Material (Graphene Flagship, 2018). Die Kohlenstoffatome sind hexagonal angeordnet und in Form eines Wabengitters aneinandergereiht (Rao et al., 2009). Ein 1-nm-Quadrat Graphen enthält ungefähr 38 Kohlenstoffatome (Niyogi et al., 2006). Mehrschichtiges Graphen weist eine dreifache Symmetrie vor. Die Oberfläche ist leicht gewellt. Die Höhenverschiebung beträgt etwa 0,5 nm in einem lateralen Bereich von 10 nm und ist damit gering (Stolyarova et al., 2007).

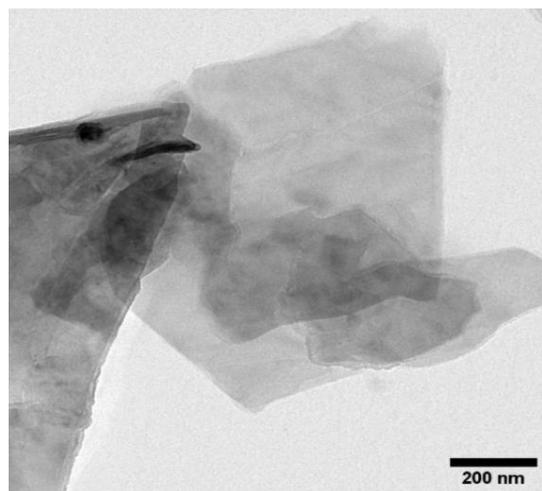


Abb. 2 Visualisierung von Graphen-Schichten mittels einer Transmissionselektronenmikroskopie (Lategan et al., 2018)

Graphen besitzt aufgrund seines Aufbaus eine extrem große aktive Oberfläche von theoretisch $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Schedy et al., 2017). Gleichzeitig ist Graphen das leichteste derzeit bekannte Material, mit einem Gewicht von ungefähr $0,77 \text{ mg pro m}^2$ (Graphene Flagship, 2018). Weiters ist Graphen undurchlässig für Moleküle. Zusätzlich lassen sich am Material Graphen chemische Veränderungen durchführen. In Abbildung 2 werden mehrere Lagen Graphen über eine Transmissionselektronenmikroskopie dargestellt.

Reines Graphen besteht aus nur einer Monoschicht. Graphen kann weiters auch als Doppelschicht oder mit bis zu zehn Schichten als Mehrschicht bestehen. Bei mehreren Schichten spricht man vom Ausgangsprodukt Graphit. Eine weitere mögliche Klassifizierung, abhängig von der Schichtdicke, der lateralen Größe und dem Verhältnis von Kohlenstoff- zu Sauerstoffatomen ist in Abbildung 3 dargestellt.

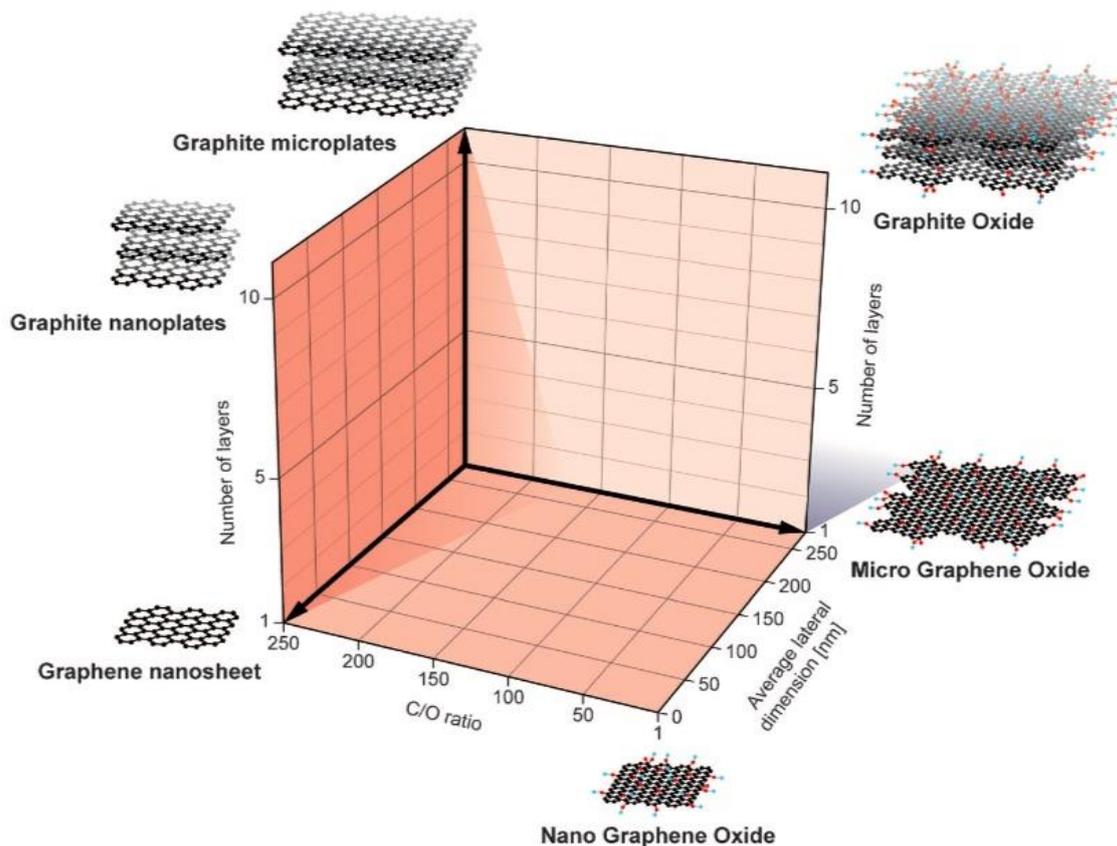


Abb. 3 Mögliche Klassifizierung von Graphen nach lateraler Größe, Schichtdicke und C/O-Verhältnis (Wick et al., 2014)

Eine andere Möglichkeit des Aufbaus von kohlenstoffbasierten Nanomaterialien sind **einlagige Kohlenstoffnanoröhren** (SWCNT, single-wall carbon nanotube). Die Atome bei einlagigen Kohlenstoffnanoröhren sind hexagonal auf einer einzigen Lage angeordnet. Diese Lage ist zu einem Zylinder gerollt. Es sind drei Arten von einlagigen Kohlenstoffnanoröhren möglich, mit jeweils unterschiedlicher Chiralität. Jede Form führt dabei zu anderen Materialeigenschaften. Weiters ist die Bildung von

zwei- oder **mehrlagigen Kohlenstoffnanoröhren** (MWCNT, multiple-wall carbon nanotube) möglich. Bei mehrlagigen Schichten wird häufig von **Kohlenstoffnanofasern** (CNF, carbon nanofiber) gesprochen. Durch die erhöhte Anzahl an Graphen-Lagen verändern sich die Materialeigenschaften ebenfalls. **Dampfgewachsene Kohlenstoffnanofasern** (VGCF, vapour-grown carbon fiber) werden anhand der Anordnung der Graphen-Schichten in ihrer molekularen Struktur unterschieden. Die Struktur kann plattenförmig sein, mit fast parallelen Graphen-Schichten, die senkrecht zur Faserachse stehen. Außerdem ist eine Fischgrätenstruktur möglich. Hierbei handelt es sich um gestapeltes Graphen in kegelförmig. Diese erreichen eine Dimension ähnlich der mehrlagigen Kohlenstoffnanoröhren und werden daher auch als Kohlenstoffnanofasern klassifiziert (Xanthos, 2010).

2.2.1 Eigenschaften von Graphen

Graphen hat als Monoschicht eine hohe Elektronenmobilität von über $200.000 \text{ cm}^2 / \text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ bei einer Elektronendichte von ungefähr $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ und einer Temperatur von -268°C (Bolotin et al., 2008). Vergleichsweise dazu liegt die Elektronenmobilität bei Silizium, dem derzeit meistgenutzten Halbleitermaterial, bei $1.600 \text{ cm}^2 / \text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Diez, 2018). Graphen besitzt ein hohes Elastizitätsmodul von ungefähr 1.000 GPa (Lee et al., 2008). Dies ist vergleichbar mit jenem von Diamant (Ashby & Jones, 2012). Im Vergleich dazu besitzt Baustahl ein Elastizitätsmodul von 210 GPa (Kuchling, 2011). Damit ist Graphen das stärkste derzeit bekannte Material (Graphen Flagship, 2018). Die elastische Steifigkeit zweiter und dritter Ordnung von Graphen beträgt 340 Nm^{-1} bzw. -690 Nm^{-1} . Die Bruchfestigkeit beträgt 42 Nm^{-1} und steht für die Eigenfestigkeit (Lee et al., 2008). Graphen ist trotz seiner Stärke sehr flexibel (Graphen Flagship, 2018).

Weiters besitzt Graphen eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit. Diese beträgt bei einer Monoschicht Graphen unter Raumtemperatur einen Wert von ungefähr 5.000 W/mK . Damit ist die Wärmeleitfähigkeit von Graphen besser als beispielsweise jene von Kohlenstoffnanoröhren. Dies macht Graphen vorteilhaft für den Einsatz im Wärmemanagement (Balandin et al., 2008). Da die Ladungsträgerdichte von nicht dotiertem Graphen relativ gering ist, ist der elektronische Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit vernachlässigbar. Die Wärmeleitfähigkeit geht daher hauptsächlich vom Phononentransport aus (Yu et al., 2005).

Außerdem zeichnet sich Graphen durch eine besonders gute elektrische Leitfähigkeit aus (Li et al., 2009). Sie beträgt $0,96 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Im Vergleich dazu besitzt Kupfer eine elektrische Leitfähigkeit von $0,60 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Holtmeier, 2013). Weiters verhält sich Graphen durch Manipulation wie ein topologischer Isolator (Islam und Benjamin, 2016). Damit fließt elektrischer Strom nur an der Oberfläche, nicht jedoch im Inneren des Materials.

Zudem ist Graphen als Monoschicht transparent, mit einer Lichtdurchlässigkeit von ungefähr $97,7 \%$ bei weißem Licht. Die Lichtdurchlässigkeit verringert sich für jede Graphen-Schicht um $2,3 \%$ (Nair et al., 2008). Bei Graphen aus Mehrfachschichten beträgt die Lichtdurchlässigkeit von senkrecht einfallendem Licht mit einer Wellenlänge von 550 nm 87% . Die Durchlässigkeit nimmt mit steigendem Lichteinfallswinkel ab (Cai et al., 2009). Das Reflexionsvermögen ist mit unter $0,1 \%$ vernachlässigbar (Nair et al., 2008). Die Kombination aus hoher elektrischer Leitfähigkeit und hoher Lichtdurchlässigkeit macht Graphen interessant für den Einsatz in transparenten Elektroden (Li et al., 2009).

Der Quanten-Hall-Effekt ist ein Phänomen, welches auftritt, wenn sich Elektronen in einem zweidimensionalen Material befinden. Dies ist bei Graphen der Fall. Außerdem muss das Material neben niedrigen Temperaturen einem starken Magnetfeld ausgesetzt sein (Zhang et al., 2005). Das Magnetfeld bewirkt, dass die Elektronen senkrecht zur Stromrichtung und senkrecht zum Magnetfeld gedrückt werden. Es entsteht eine seitlich wirkende Kraft. Diese elektrische Spannung nimmt beim klassischen Hall-Effekt linear mit der Stärke des Magnetfeldes zu. Beim Quanten-Hall-Effekt steigt die Spannung jedoch in Stufen. Die Elektronen können dabei als zweidimensionales Elektronengas beschrieben werden (Kivelsen et al., 1996). Neben dem in Graphen beobachteten Quanten-Hall-Effekt kann zusätzlich ein Quanten-Spin-Tal-Hall-Effekt nachgewiesen werden. Dieser tritt auf, wenn die Elektronen einen bestimmten Einfallswinkel haben (Islam und Benjamin, 2016). Durch diese Phänomene kann Graphen die Grundlage für neue Feldeffekt-Bauelemente bilden (Zhang et al., 2005).

Eine Folge der Quantenelektrodynamik ist das Klein-Paradoxon. Relativistischen Teilchen ist das ungehinderte Eindringen durch hohe und breite Potentialbarrieren möglich (Katsnelson et al., 2006). Dieser Tunneleffekt ist in der Teilchenphysik nicht beobachtbar. Graphen ermöglicht durch seine einzigartigen Eigenschaften die Forschung in unterschiedlichen Bereichen. Dazu zählt auch die weitere Untersuchung der Quantenelektrodynamik. Durch ein Biegen der Graphen-Schicht kann ein gekrümmter Raum erschaffen werden. Damit könnten kosmologische Fragen untersucht werden (Geim und Novoselov, 2007).

Monoschichten Graphen sind gute Barrieren gegen Gastransport bei Raumtemperatur. Der Porendurchmesser des Kohlenstoffrings ist kleiner als der kinetische Durchmesser vieler Gase. Aufgrund der hohen Elektronendichte der aromatischen Ringe von Graphen können Atome oder Moleküle nicht eindringen (Yoo et al., 2014). Dies ist allerdings nur gewährleistet, wenn das Graphen defektfrei synthetisiert wurde (Leenaerts et al., 2008). Graphen kann allerdings auch gezielt mit regelmäßigen, etwas größeren Poren konstruiert werden. Dadurch ist ein selektiver Durchlass von Gasteilchen möglich (Yoo et al., 2014). Weiters kann die Graphen-Membran CO₂ aufgrund seiner Wasserlöslichkeit abtrennen. CO₂ kann dabei aus CO₂/O₂-, CO₂/N₂- und CO₂/CH₄-Gemischen mit einer Graphen-Porengröße von 0,99 nm abgetrennt werden (Lee und Aluru, 2013). Außerdem ist Graphen in der Lage NaCl effizient von Wassermolekülen zu trennen. Die Salzabweisung hängt von der Porengröße, der chemischen Funktionalisierung und dem Transmembrandruck ab. Die Wasserdurchlässigkeit ist hierbei dreimal so hoch wie bei kommerziellen Umkehrosomosemembranen und beträgt 39 bis 66 Liter / cm² / Tag / MPa⁻¹ (Cohen-Tanugi und Grossman, 2012).

Diese besonderen Merkmale von Graphen ermöglichen eine Vielzahl an einzigartigen und nützlichen Eigenschaften. Um Graphen in großen Mengen möglichst günstig herzustellen, zugleich aber eine hohe Qualität zu gewährleisten, wurden in den letzten Jahren mehrere Herstellungsmethoden entwickelt. Die Produktion ist im Vergleich zu anderen Materialien günstiger (Graphen Flagship, 2018).

2.2.2 Herstellungsmöglichkeiten von Graphen

Reines Graphen kommt nicht in der Natur vor, sondern muss künstlich hergestellt werden (Niyogi et al., 2006). Die Herstellungsarten von Graphen können danach eingeteilt werden, ob es sich um eine Top-Down oder eine Bottom-Up Produktion

handelt. Bei einer Top-Down Produktion geht man von einem großen Ausgangsmaterial, in diesem Fall Graphit, aus. Dieser wird in kleinere Einheiten, Graphen, umgewandelt. Bei der Bottom-Up Produktion entsteht Graphen aus kleinen Einheiten. Der Vorteil bei der Top-Down Herstellung ist, dass genau bestimmt werden kann, wo das Graphen platziert wird. Allerdings ist die Qualität besonders an den Rändern gering. Weiters ist keine Produktion von großen Mengen möglich. Im Gegensatz dazu können bei der Bottom-Up Methode große Mengen produziert werden, da das Ausgangsprodukt meist chemisch ist. Ein weiterer Vorteil ist die genaue Kontrolle über die Auflösung und damit über die Qualität des Graphen. Dafür ist keine kontrollierte Platzierung möglich. Bedenken gibt es über den teilweisen notwendigen Einsatz von toxischen Substanzen bei der Synthese von Graphen (Li et al., 2017).

Erstmals wurde Graphen 2004 anhand der Top-Down-Methode von Geim und Novoselov hergestellt, wofür sie 2010 den Nobelpreis für Physik erhielten. Die Herstellung von Graphen gelang ihnen durch das Scotch-Tape-Verfahren (Randviir et al., 2014). Bei dieser mikromechanischen Spaltung werden mit einem Klebeband Graphit-Flocken von einer Platte aus hoch geordnetem pyrolytischen Graphit entfernt. Diese werden dann auf Siliziumdioxid, welches als Trägermaterial dient, aufgetragen. Anschließend werden mit einem weiteren Klebeband Graphit-Flocken vom Siliziumdioxid aufgenommen und wieder auf Siliziumdioxid aufgetragen. Dies erfolgt so lange, bis schließlich nur noch eine Graphen-Schicht auf dem Siliziumdioxid aufgetragen wird (Randviir et al., 2014). Es ergeben sich dabei keine Störungen in der Kristallanordnung durch Wechselwirkungen mit dem darunter liegenden Substrat Silikondioxid (Stolyarova et al., 2007).

Die Herstellung von Graphen kann außerdem über die elektrochemische Exfoliation von Graphit erfolgen. In einer elektrolytischen Zelle erzeugt die Elektrolyse von Wasser zu H^+ Hydroxyl- und Sauerstoffradikale. Dadurch wird eine Korrosion an den Randseiten der Graphit-Anode eingeleitet. Folglich öffnen sich die Randebenen und ermöglichen damit die Einlagerung von Elektrolyt-Ionen. Dadurch dehnt sich die Elektrode aus, was zu einer Schwächung der vorherrschenden Van-der-Waals-Kräfte führt. Folglich kommt es zu einer Ausfällung des Elektrolytmaterials in Form von Graphen-Nanobändern oder Graphen-Platten. Das abgeblätterte Material wird anschließend gefiltert und beschallt, um mehrschichtiges Graphen in weitere einzelne Schichten abzulösen (Skákalová und Kaiser, 2014). Durch Exfoliation kann qualitativ hochwertiges Graphen produziert werden. Allerdings ist diese Produktion nur in kleinen Mengen möglich (Lee et al., 2013).

Eine großskalige Produktion von Graphen kann über die chemische Oxidation von Graphit mit chemischer oder thermischer Reduktion erfolgen (Schedy et al., 2017). Die häufigsten Verfahren sind jene nach Brodie (1859), nach Staudenmaier (Staudenmaier, 1898) und die Hummers-Methode (Hummers und Offeman, 1958). Graphit wird im ersten Schritt oxidiert, wodurch sich Sauerstoffionen in die Graphit-Struktur einlagern und damit ausdehnen. Anschließend wird der Sauerstoff durch Reduktion wieder entfernt. Zurück bleibt eine poröse Struktur mit zufällig organisierten Graphen-Nanoplättchen. Dies wird als **reduziertes Graphenoxid** bezeichnet. In einem weiterem Schritt wird das Graphenoxid über chemische oder thermische Reduktion zu Graphen reduziert (Cossutta et al., 2017).

Eine weitere Möglichkeit Graphen zu gewinnen ist die chemische Abscheidung aus der Dampfphase. Dabei wird ein Vorläufergas, meist Methan oder Ethan, in einen auf mehrere hundert Grad vorgeheizten Behälter geleitet. Dort reagiert das Gas mit

einem Katalysatorsubstrat. Infolgedessen entsteht eine Monoschicht Graphen an der Oberfläche des Substrats. Um das Graphen zu isolieren, wird das Substrat anschließend aufgelöst (Frank und Kalbac, 2014).

2.2.3 Modifikationen von reinem Graphen

Reines Graphen wird meist über eine Bottom-Up-Synthese hergestellt. Diese ist jedoch sehr aufwendig (Zhu et al., 2010) und hat technische Limitierungen, die eine Produktion in großen Mengen erschwert (Zhu et al., 2010). Im Gegensatz dazu wird Graphenoxid häufig durch eine einfache Top-Down-Synthese hergestellt. Meist erfolgt diese durch die Oxidation von Graphit. Es entsteht Graphitoxid, welches aus mehreren Schichten Graphenoxid besteht (Smith et al., 2019). Top-Down-Verfahren haben hier das Potential, chemisch modifiziertes Graphen im Tonnenmaßstab herzustellen (Segal, 2009).

Graphenoxid hat eine ähnliche hexagonale Kohlenstoffstruktur wie Graphen (Smith et al., 2019). Zusätzlich enthält es jedoch auch Hydroxyl (-OH), Alkoxy (C-O-C), Carbonyl (C=O), Carbonsäure (-COOH) und andere funktionelle Gruppen auf Sauerstoffbasis (Pendolino und Armata, 2017). Die polaren funktionellen Sauerstoffgruppen des Graphenoxids machen es hydrophil. Es kann in mehrere Bestandteile exfoliiert werden und dispergiert sehr gut im Wasser (Paredes et al., 2008). Außerdem ermöglichen die Sauerstoffgruppen eine Oberflächenfunktionalisierung. Dies ermöglicht den Einsatz in Nanokompositmaterialien. Durch die Reduktion zu reduziertem Graphenoxid, welches weniger Sauerstoffgruppen enthält, werden auf relativ einfache Art und Weise Eigenschaften ähnlich jener von reinem Graphen erreicht (Pei and Cheng, 2012). Bedacht werden muss jedoch der hohe energetische Aufwand für die Produktion. Dieser wird auf rund 1.100 MJ / kg Graphenoxid geschätzt (Arvidsson und Kushnir, 2014). Dennoch bildet Graphenoxid damit eine gute Alternative zu reinem Graphen. Die Eigenschaften von Graphenoxidplatten unterscheiden sich zusätzlich je nach Größe voneinander. Kleine Graphenoxid-Platten haben eine starke elektrokatalytische Aktivität, eine gute Dispergierbarkeit und Biokompatibilität für sensorische und biologische Anwendungen (Seyedin et al., 2015). Im Gegensatz zu kleinen Platten kommt es bei großen Graphenoxid-Platten zu weniger Kontakten zwischen den Platten, was zu besseren mechanischen Eigenschaften führt. Außerdem ist die elektrische und thermische Leitfähigkeit höher (Kumar et al., 2015).

Im Vergleich zu reinem Graphen sind die mechanischen Eigenschaften von Graphenoxid zwar deutlich schlechter, aber dennoch sehr gut im Vergleich zu anderen Materialien. Sie ist abhängig von Defekten, die durch Oxidations- oder anderen Behandlungsprozessen entstanden sind (Seyedin et al., 2015). Eine Monoschicht Graphenoxid, welche durch die modifizierte Hummer's Methode produziert wurde, besitzt ein E-Modul von ungefähr 200 GPa (Suk et al., 2010). Bei einer Monoschicht reduziertem Graphenoxid, ebenfalls produziert durch die Hummer's Methode mit anschließender thermischer Behandlung, beträgt das E-Modul 250 TPa mit einer Schwankungsbreite von 150 TPa (Gómez-Navarro et al., 2008). Außerdem erhöht die Zugabe von Graphenoxid in Kunststoffen deren Zugfestigkeit. Beispielsweise erhöhen 20 % Füllstoffgehalt Graphenoxid bei Polyvinylalkohol-Folien die Zugfestigkeit um mehr als das 5-fache (Cheng-an et al., 2017). Die elektrische Leitfähigkeit ist bei Graphenoxid durch die hinzugefügten Oberflächengruppen gehemmt. Dadurch wird es elektrisch widerstandsfähiger. Die elektrische Leitfähigkeit beträgt nur noch $1,64 \cdot 10^4 \Omega \text{ m}$ (Tang et al., 2012). Um die Leitfähigkeit wieder zu erhöhen, wird Graphenoxid reduziert. Reduziertes

Graphenoxid hat mit ungefähr $2,98 \cdot 10^4 \text{ S m}^{-1}$ eine weit bessere elektrische Leitfähigkeit als Graphenoxid (Eda et al., 2008). Graphenoxid hat weiters eine vergleichsweise sehr niedrige Wärmeleitfähigkeit von $0,5 - 1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Auch dies kann durch eine Bearbeitung zu reduziertem Graphenoxid verbessert werden. Durch eine thermische Reduktion erreicht reduziertes Graphenoxid eine Wärmeleitfähigkeit von $3 - 61 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (Renteria et al., 2015).

Graphenoxid reagiert außerdem auf äußere Stimulationen. Da Graphenoxid hydrophil ist, quellen die Nanoblätter auf, sobald Wasser zwischen ihre Schichten eindringt. Bei ausreichend dicken hydrophilen Schichten kommt es zu einer asymmetrischen Quellung, die eine Biegung des Graphenoxid verursacht. Dieser Effekt ist reversibel und führt zu einem kontinuierlichen Flipping, sobald eine Seite Feuchtigkeit ausgesetzt wird. Damit kann diese feuchtigkeitsinduzierte, reversible Ausdehnung in nutzbare mechanische Arbeit umgewandelt werden. Der Graphenoxid-Film ist dabei in der Lage, das 10-fache seines Eigengewichts zu heben. Dies erfolgt bei gleichem Biegewinkel wie ohne Ladung. Die Wendehäufigkeit ist umso höher, je dünner der Streifen und je höher die Temperatur ist (Zhang et al., 2017). Graphenoxid ist außerdem effizient bei der photothermischen Umwandlung von Licht in Nanokompositen (Lim et al., 2013). Es reagiert auf Wärme und Nahinfrarotlicht (Cheng et al., 2015), wobei es bei Erwärmung zu einer Volumenausdehnung kommt. Dadurch zeigen Graphenoxid-Fasern bei Erwärmung Torsions- und Zugbetätigungen, die zu Kontraktionen und Dehnungen führen. Die Fasern sind dabei in der Lage, das 100-fache ihrer eigenen Masse zu heben und können Temperaturen über der Schmelztemperatur des Polymers, dem sie beigemischt sind, standhalten (Kim et al., 2018). Bei Kontakt mit Nano-infrarotlicht kommt es ebenfalls zu einer lokalen, reversiblen Verformung (Zhao et al., 2018). Eine Kombination der Reaktionen von Graphen auf äußere Stimulationen ist ideal, um möglichst viele Vorteile von Graphen nutzen zu können und flexibel auf Anforderungen reagieren zu können (Smith et al., 2019).

Graphenoxid bietet außerdem einen guten Langzeit-Korrosionsschutz für Metalle (Ghauri et al., 2017). Polymere sind durchlässig für Chlorid, Sulfite, Wasser und andere Chemikalien (Stratmann et al., 1994). Durch die Zugabe von Graphenoxid als Füllstoff, welches chemisch inert ist, kann die Diffusion schädlicher Materialien auf eine Metalloberfläche verhindert werden (Luo et al., 2018). Das ist möglich, weil Graphen die Oxidation verhindert (Chen et al., 2011a).

Wegen seiner hohen Wasserdurchlässigkeit (Huang et al., 2013) und Stabilität im Wasser (Yeh et al., 2015) ist Graphenoxid zudem relevant für die Wasseraufbereitung. Graphenoxid ist dabei besser geeignet als reines Graphen um Ionen herauszufiltern und abzutrennen (Chen et al., 2011b). Dabei können Wassermoleküle durch die Graphenoxid-Membran hindurchfließen, während andere Flüssigkeiten, Stoffe und Gase daran gehindert werden (Nair et al., 2008). Dies kann durch eine präzise Kontrolle der Zwischenschichtabstände der Graphenoxid-Platten gewährleistet werden. Je geringer die Abstände sind, desto stärker nimmt die Durchlässigkeit der Ionen ab (Abraham et al., 2017). Weiters hängt die Durchlässigkeit von der Geschwindigkeit der Stoffe ab. Natriumsalze durchdringen die Membran sehr schnell. Schwermetallsalze hingegen bewegen sich aufgrund ihrer starken Wechselwirkungen mit den funktionellen Gruppen des Graphenoxid langsamer und werden daher abgewiesen (Park et al., 2008). Eine andere Eigenschaft von Graphenoxid ist das ausgeprägte Adsorptionsverhalten von kombinierten Antibiotika-Schwermetall-Verunreinigungen im Wasser. Antibiotika und

Schwermetalle bilden bei Koexistenz Komplexe. Komplexe werden im Vergleich zu einzelnen Schadstoffmolekülen von Graphenoxid bevorzugt adsorbiert. Graphenoxid ist damit für die Reinigung von mit Antibiotika und Schwermetallen belastetes Abwasser geeignet (Park et al., 2008).

Graphenoxid ist außerdem toxisch für einige Organismen. Für Bakterien ist es sowohl durch die Membrane als auch durch oxidativen Stress zytotoxisch. Im Vergleich zu Graphen und Graphit weist Graphenoxid die höchste antibakterielle Kapazität auf (Liu et al., 2011).

Weiters zählen, neben den bereits genannten, Graphen-Quantenpunkte zu den Graphen-Derivaten (Smith et al., 2019). Dabei handelt es sich um unter 10 Graphen-Schichten mit einer lateralen Abmessung von unter 100 nm. Dadurch nutzen sie die einzigartigen Randeffekte von Graphen und den Quanteneinschluss aus. Sie haben weiters eine stabile Fluoreszenz (Li et al., 2013). Außerdem werden Graphenquantenpunkte in der Membrantechnologie zur Wasseraufbereitung eingesetzt. Dies liegt unter anderem an der hohen Dispergierbarkeit in Wasser, der hohen spezifischen Oberfläche und der Hydrophilie von Graphen-Quantenpunkten (Zeng et al., 2016).

2.3 Einsatzgebiete

Aufgrund seiner einzigartigen Eigenschaften kann Graphen in einer Vielzahl von Produkten eingesetzt werden. Laut einer Studie des Grand View Research (2020) fiel der größte Anteil des globalen Graphen-Marktvolumens auf Elektronikanwendungen. Für dieses Segment wird außerdem ein deutlicher Anstieg in den nächsten Jahren erwartet. Die Verwendung von Graphen in Verbundstoffen macht ebenfalls einen großen Anteil am Marktvolumen aus. Dazu zählt unter anderem die Anwendung in Luft- und Raumfahrt und in Kunststoffen. Ein vergleichsweise kleiner Anteil fällt auf Anwendungen im Bereich Energie.

In diesem Kapitel werden einige Beispiele zur Anwendung von Graphen vorgestellt. Zu den Überkategorien zählen dabei der Einsatz in Polymeren bzw. Verbundwerkstoffen, in der Elektronik, in der biomedizinischen Technik, in der Luft- und Raumfahrt sowie der Einsatz als diverse Filter.

2.3.1 Polymer-Komposite

Graphen wird als Zusatzstoff in fortgeschrittenen Nanoverbunden, auch Polymer-Nanokomposite genannt, eingebettet. Dabei werden verschiedene Arten von Graphen eingesetzt, die als Additive mit Kunststoff einen Verbund eingehen (Gressler et al., 2019). Graphen kann in seiner klassischen Form als zweidimensionale Schicht eingesetzt werden. Dabei können die oben genannten, spezifischen Eigenschaften von Graphen vollständig genutzt werden (Xanthos, 2010). Neben reinem Graphen sind Graphen-Derivate aufgrund ihrer Materialeigenschaften und ihrer Dispergierbarkeit in Polymeren effiziente Füllmittel für Kunststoffe (Yoo et al., 2014). Sie verbessern die Eigenschaften der Verbundstoffe ebenfalls erheblich. Das Ausmaß der Verbesserung steht dabei im direkten Verhältnis zum Dispersionsgrad des Graphen-Füllstoffs. Diese werden dabei schon bei sehr niedrigen Füllstoffgehalten erzielt (Kuila et al., 2012). Reduziertes Graphenoxid wird aufgrund seiner sehr guten elektrischen Eigenschaften als leitfähiger Füllstoff in Polymermatrizen eingesetzt. Dadurch werden die elektrischen Eigenschaften von Kunststoffen verbessert (Smith et al., 2019).

Weiters wird Graphenoxid aufgrund seiner niedrigen Wärmeleitfähigkeit als flammhemmender Füllstoff in Polymere eingesetzt. Es wird als Wärmedämmung, beispielsweise bei der Isolierung von Häusern, verwendet. Außerdem wird es in Flammschutzmitteln eingesetzt (Zhang et al., 2016). Wicklein et al. (2015) entwickeln derzeit einen superisolierenden flammhemmenden Schaumstoff, der durch die Zugabe von Graphenoxid die Selbstausbreitung der Flamme verhindern soll. Als Wärmeableitungslösung wird Graphen zudem bei LED-Lampen verwendet. Durch die zusätzliche Beschichtung mit Graphen wird die Wärme von der Glühbirne abgeleitet. Dadurch wird sie selbst bei niedrigen Watt heller und verbraucht weniger Energie. Gleichzeitig haben die Glühbirnen dadurch eine um 10 % längere Lebensdauer (Dhinakaran et al., 2020).

Durch die besondere Anordnung der Kohlenstoffatome ist Graphen für Gasmoleküle undurchlässig (Tan und Thomas, 2016). Dadurch ist der Einsatz von Graphen in Verpackungsmaterialien vorteilhaft (Yoo et al., 2014). Die Kunststoffverpackungen sind neben der Undurchlässigkeit widerstandsbeständiger und erhöhen damit die Lagerfähigkeit der Lebensmittel (Gressler et al., 2017). Weiters dient die Undurchlässigkeit von Gasmolekülen als Schutz für empfindliche elektronische Geräte oder in pharmazeutischen Produkten (Tan und Thomas, 2016).

2.3.2 Elektronik

Außerdem wird reduziertes Graphenoxid für diverse Energieanwendungen eingesetzt. Dazu zählen unter anderem hochflexible Superkondensatoren (Kim et al., 2014), Lithium-Ionen-Batterien (Cao et al., 2016) und allgemein dehnbare, flexible Elektronik (Kim et al., 2009). Superkondensatoren sind aufgrund ihrer langen Zykluslebensdauer und der hohen Leistungsdichte besonders relevant für die Forschung und Entwicklung von Energiespeichern (Smith et al., 2019). Als Alternative zu Lithium-Ionen-Batterien werden derzeit Metall-Luft-Batterien entwickelt. Dabei ist Metall die Anode, Sauerstoff die Kathode und Wasser dient als Elektrolyt. Graphen wird als Kathodenmaterial verwendet, da es porös ist und Sauerstoff durchfließen kann. Ein Vorteil dieser Batterien ist, dass sie nicht aufgeladen werden müssen und nur Wasser als Brennstoff benötigen (Yoo und Zhou, 2011).

In der Entwicklung stehen momentan auch extrem verkleinerte Antennen auf Nanoskala. Durch die Zugabe von Graphen ist eine Datenübertragung eines Terabits pro Sekunde möglich. Die Reichweite ist dabei auf ungefähr einen Meter beschränkt (Goenka et al., 2014). Die Flexibilität und Transparenz von Graphen ermöglichen außerdem die Herstellung von biegsamen Bildschirmen und Touchscreens. Diese Eigenschaften sind auch für tragbare Elektronik vielversprechend. Dafür wird Graphen-Gewebe als tragbares, dehnbares Material in Sensoren eingesetzt (Kang et al., 2017). Dabei spielt auch die Gesundheitsvorsorge und -überwachung eine Rolle, da Supraleiter auf Basis von Graphen die Pulsfrequenz detektieren können. Weiters können physiologische Signale wie Sprachvibration und Körperbewegung übertragen werden. Graphen wird dafür auch in Baumwollgewebe eingeflochten. Dies ermöglicht das Tragen von Sensoren direkt auf der Haut bei trockenen und feuchten Bedingungen (Chun et al., 2019). Auf Graphen basierende Materialien werden außerdem in anderen tragbaren Technologien eingesetzt. Dadurch werden Funktionen wie Sensorik, Temperaturregelung, chemischer, mechanischer oder Strahlungsschutz oder Energiespeicherung ermöglicht (Dhinakaran et al., 2020).

2.3.3 Biomedizinische Technik

Ebenso wird in der biomedizinischen Technik Graphenoxid angewendet. Mit dem Vorhandensein der Carboxyl-, Epoxy- und Hydroxidgruppen hat Graphenoxid ein breites Spektrum an Reaktionen und Funktionalisierungsmöglichkeiten. Gemeinsam mit Polyethylenimin, einem kationischen Polymer, hat es die Fähigkeit zur DNA-Kondensation und wird daher zur Genübertragung verwendet (Chen et al., 2011). Aufgrund seiner mechanischen Fähigkeiten wird der Einsatz von Graphen außerdem in der regenerativen Medizin und Wundheilung erforscht. Dabei sollen biologische Ersatzstoffe zur Erhaltung, Verbesserung und Wiederherstellung der Funktion eines Gewebes oder Organs entwickelt werden (Langer und Vacanti, 1993). Durch das Vorhandensein von freien Elektronen in Graphen wird die Vermehrung von prokaryotischen Zellen gehemmt und dadurch das Wachstum von Mikroben verhindert. Gleichzeitig wird die Vermehrung von eukaryotischen Zellen nicht beeinträchtigt (Lu et al., 2012). Graphen besitzt weiters eine hohe spezifische Oberfläche und elektrostatische oder hydrophobe Wechselwirkungen. Dadurch ist Graphen zur Medikamentenabgabe mit hoher Wirkstoffbeladung von schwerlöslichen Medikamenten geeignet, ohne die Wirksamkeit oder Effizienz zu beeinträchtigen. Der Nanoträger interagiert dabei mit der Zellmembran und gelangt durch Endozytose in die Zelle. Graphen kann so funktionalisiert werden, dass die Medikamentenabgabe erst im Zytosol erfolgt. Deshalb spielt Graphen auch in der Gentherapie eine wichtige Rolle. Dazu zählt unter anderem die Behandlung von genetischen Störungen wie Parkinson, Mukoviszidose und Krebs (Goenka et al., 2014). Durch die Reaktion auf Licht und Wärme kann Graphenoxid in berührungsfreien Sensoren und Robotern eingebettet werden. Zhao et al. (2018) haben beispielsweise eine bionische Hand entwickelt, deren Finger einzeln auf Nahinfrarotlicht reagieren. Bei Lichteinwirkung schließen sich die Finger, bei Dunkelheit öffnen sie sich wieder.

2.3.4 Luft- und Raumfahrt

Graphen hat großes Potential für den Einsatz in der Luft- und Raumfahrt. Es hat eine hohe elektromagnetische Abschirmwirkung aufgrund der Absorptionsverluste von fast 35-40 % der einfallenden Leistung. Es weist eine elektromagnetische Schrumpfeigenschaft auf, was auf die Absorption des elektromagnetischen Signals zurückzuführen ist (Kuzhir et al., 2013). Für den Einsatz in der Raumfahrt werden seit 2017 Tests im Weltall durchgeführt. Neben der Reduktion des Gewichts von Bauteilen für Raumschiffen wird der Einsatz von Graphen für Kühlungssysteme und Sonnensegel getestet (Graphen Flagship, 2020b).

Neben der Verwendung in der Raumfahrt kann Graphen auch eingesetzt werden, um die Eigenschaften von Flugteilen zu verbessern. So dient es beispielsweise dazu dünnere und leichtere Bauteile zu konstruieren. Dadurch kann Treibstoff eingespart werden und in weiterer Folge die Treibhausgasemissionen reduziert werden. Ein weiteres Einsatzgebiet ist der Zusatz in thermoelektrischen Eisschutzsystemen. Diese sollen das Flugzeug vor Eisbildung schützen, ohne die aerodynamischen Eigenschaften zu verändern (Graphen Flagship, 2020b).

2.3.5 Membrantechnologie

Graphenoxid wird aufgrund seiner negativ geladenen Oberfläche und der Nanoplatenstruktur mit großem Seitenverhältnis für Membranen und als Beschichtung eingesetzt. Aufgrund der zuvor genannten Eigenschaften ist die Membran für die meisten Gase undurchlässig (Yang et al., 2013). Dabei ist es möglich, atomar dünne, hochselektive Gastransportmembranen mit geplanten

Strukturdefekten zu erzeugen. Dies ermöglicht den Transport von ausgewählten kleinen Molekülen (Smith et al., 2019). Versuche zeigen, dass der Zusatz von 3 % reduziertem Graphenoxid in eine Kunststoffolie aus einem Polyamid-Gemisch die Sauerstoffdurchlässigkeit um 47 % verringert. Die Wasserdampfdurchlässigkeit wird im Vergleich zur reinen Kunststoffolie um 21 % verringert (Kausar, 2018). Die Sauerstoffdurchlässigkeit lässt sich bei PET-Folien durch schichtweise aufgetragene Graphenoxid-Platten sogar um 96 % verringern (Pierleoni et al., 2018). Diese Undurchlässigkeit kann durch exakte Ausrichtung der Nanoplättchen noch weiter erhöht werden (Liu, 2018).

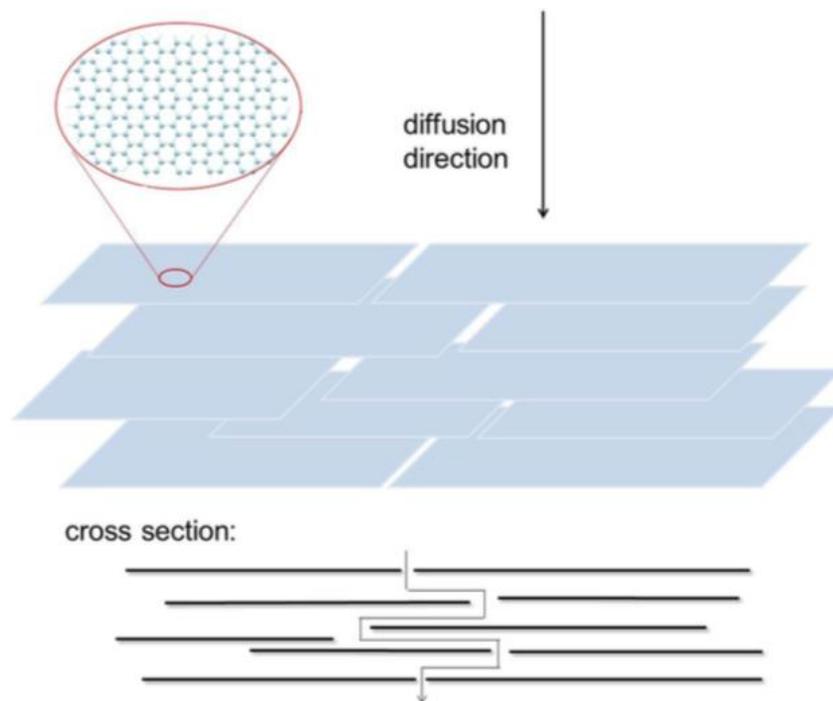


Abb. 4 Schematische Darstellung der Permeation durch Graphen-basierte Nanokomposite (Tan und Thomas, 2016)

Graphenoxid ist außerdem ein vielversprechendes Material für die Anwendung in der Wasseraufbereitung. Ziel ist dabei die Entwicklung einer Membrane mit hoher Wasserdurchlässigkeit und gleichzeitig hohen Abweisungsraten bestimmter Stoffe (Smith et al., 2019). Gestapelte Nanoblätter aus Graphenoxid bilden ein mehrschichtiges Laminat, wobei die einzelnen Schichten durch starke Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind (Sun et al., 2013). Die Membran ist dabei sehr dünn, bei einem Versuch von Han et al. (2013) hatte sie beispielsweise eine Dicke von 22-53 nm. Für diese Membran wurden unter 35 mg Graphenoxid pro Quadratmeter eingesetzt. Die Filter können im Vergleich zu jenen mit Kohlenstoffnanoröhren billiger und einfacher produziert werden. In Abbildung 4 ist die Permeation von Wasser durch ein Graphen-basiertes Nanokomposit schematisch dargestellt.

Sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen, die unregelmäßig auf den Graphenoxid-Blättern verteilt sind, behalten Zwischenschichtabstände und Leerräume zwischen

nicht oxidierten Bereichen. Dadurch entsteht ein Netzwerk aus Nanokanälen und ermöglicht die Permeation von Wassermolekülen. Die wasserlöslichen, sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen, die sich entlang der Verbindungsplatten befinden, adsorbieren Wassermoleküle, die dann zwischen dem unpolaren Kohlenwasserstoff diffundieren. Dieses Eindringen von Wasser in die Platte vergrößert den Zwischenschichtabstand zwischen den Graphenoxid-Schichten wodurch ein Wasserfluss mit erhöhter Fließgeschwindigkeit entsteht (Hung et al., 2014). Gleichzeitig wird durch Graphenoxid-Filter ein selektiver Gastransport von H_2/CO_2 , H_2/N_2 und CO_2/N_2 ermöglicht (Kim et al., 2013). Nanokanäle erlauben außerdem den Durchfluss von Ionen gleicher Größe. Dadurch werden hohe Rückhalteraten für organische Farbstoffe und moderate Rückhalteraten für Salze ermöglicht. Bei einem Druck von 5 bar können ungefähr 60 % der Na_2SO_4 zurückgehalten werden, bei $NaCl$ sind es zwischen 40 – 45 %. Dies eröffnet die Möglichkeit, Salzwasser trinkbar zu machen und wäre damit eine Lösung für die weltweit steigende Trinkwasserknappheit (Costa und Hussain, 2020). Die Retention von organischen Farbstoffen beträgt über 99 % (Han et al., 2013). Weiters ermöglicht Graphenoxid das Filtern von Schwermetallen. Die Schwermetallentfernung ist dabei effizienter, je mehr Graphenoxid im Filter vorhanden ist. Jedoch ist auch hier die notwendige Menge sehr gering. Die Graphen-Membranen halten dabei mindestens ein halbes Jahr ohne bemerkenswerte Veränderungen (Han et al., 2013).

Das Unternehmen Medica ist Partner des EU-Projekts Graphene Flagship und entwickelt Graphen-haltige Wasserfilter unter dem Projektnamen „Graphil“ (Graphene Flagship, 2021). Ziel ist dabei die Bereitstellung von sicherem, trinkbarem Wasser auf nachhaltige und kostengünstige Art und Weise. Dafür werden Filter mit hohlen Kunststofffasermembranen entwickelt, die mit Graphen gemischt sind. Die Membranen bestehen aus kleinen Kapillaren mit porösen Wänden und halten damit Verunreinigungen zurück, während gleichzeitig das saubere Wasser durchfließen kann. Durch den Einsatz von Graphenoxid-Kompositen ist die Sorptionskapazität höher. Dadurch können mehr gelöste Ionen oder geladene Schadstoffe an Graphenoxid gebunden werden. Die Graphil-Filter können direkt an den Hauswasseranschluss montiert oder als tragbare Wasserreinigungsgeräte genutzt werden (Graphene Flagship, 2020a). Die Wasserfilter des Unternehmens Medica werden voraussichtlich 2023 auf dem Markt verfügbar sein (Graphene Magazine, 2020).

2.4 Ökonomisches Potenzial

Im Jahr 2009 hat die weltweite Graphen-Produktion eine Menge von 15 Tonnen pro Jahr überschritten (Segal, 2009). Heute liegt die weltweite Produktion bei mehreren Tausend Tonnen (Ren und Cheng, 2014). Laut einer Marktstudie der *DataM Intelligence 4Market Reserach* hat der globale Graphen-Markt ein jährliches Wachstum von durchschnittlich 32 %, wobei dieses für die Jahre 2014 – 2022 voraussichtlich auf über 42 % wachsen wird. Damit wird erwartet, dass der Markt von Graphen 2025 auf über 180 Mio. € ansteigen wird (Costa und Hussain, 2020). 2019 wurde der Graphen-Markt bereits auf fast 70 Mio. € geschätzt (Grand View Research, 2020).

Das größte derzeit bekannte Graphit-Vorkommen liegt in der Türkei, dicht gefolgt von China und Brasilien. Die weltweiten Reserven an Graphit beliefen sich in den wichtigsten Förderländern 2019 auf rund 300 Millionen Tonnen (Statista, 2020). Aufgrund von Exportlimitierung aus China und wegen Restriktionen zum weiteren

Abbau aufgrund von Umweltbedenken in zwei der größten chinesischen Abbaugebieten ist der Preis für Graphit am Weltmarkt gestiegen (Global Research, 2013). Dennoch ist dieser für die Gewinnung von Graphen vergleichsweise gering und variiert abhängig von seiner Qualität.

Aus 1 kg Graphit können 150 g Graphen gewonnen werden (Costa und Hussain, 2020). 1 g Graphen wird derzeit für ungefähr 80 € gehandelt. Durch weitere Forschung soll dieser Preis in Zukunft weiter gesenkt werden. Forscher aus Australien entwickeln derzeit beispielsweise eine umweltfreundliche Möglichkeit zur Synthese von Graphen, bei der Eukalyptusrindenextrakt zur Anwendung kommt. Diese Methode ist durch die Einsparung von giftigen Reagenzien nicht nur nachhaltiger, sondern würde die Produktionskosten für Graphen auf nur 0,5 € pro Gramm reduzieren (Technology, 2019). Graphenoxid-Pulver wird für ungefähr 50 € pro Gramm gehandelt. Dabei handelt es sich um Graphen, welches zumindest zu 99 % aus Monoschichten mit einem Durchmesser von 500 nm – 5 µm und einer Dicke von 0,8 – 1,2 nm besteht. Das Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff beträgt 70:30 (Graphite-Shop, 2020).

Dominiert wurde der Markt in 2019 von Europa, mit einem Anteil von 33,1 % am Gesamtumsatz. Der nordamerikanische Markt wird von kleinen und mittelgroßen Herstellern dominiert. Diese Akteure haben ein starkes Vertriebs- und Lieferantennetzwerk, was für die Wertschöpfungskette eine wichtige Rolle spielt. Für den Asien-Pazifik Raum wird die höchste jährliche Wachstumsrate erwartet. Sie soll im Zeitraum 2020 bis 2027, mit Basisjahr 2019, um 39,9 % steigen. Dies ist mit einer hohen Anzahl an Herstellern und Verbrauchern zu begründen. Für den Rest der Welt wird ein langsames Marktwachstum erwartet. Dies liegt an der vergleichsweise schwächeren Regierungspolitik, Überproduktion und schlechteren Leistung der Volkswirtschaften. Wichtige Akteure, die derzeit den Markt dominieren, sind Unternehmen wie Xiamen Knano Graphene Technology aus China, ACS Material aus den USA und 2-D Tech aus Großbritannien (Grand View Research, 2020). Die größten globalen Kapazitäten hat die Global Graphene Group mit 200 Tonnen einlagigem Graphen (The Global Graphene Group, 2020).

3. Material und Methode

Zur Beantwortung der Forschungsfragen wurde eine Literaturrecherche in Kombination mit einer Stoffflussanalyse von Graphen-haltigen Wasserfiltern für den Haushaltsbereich angewandt. Der theoretische Teil basiert auf einer Literaturrecherche und dient gleichzeitig als Ausgangspunkt für den empirischen Teil. Der empirische Teil beruht auf einer Stoffflussanalyse von Graphenoxid, welches durch Produktion, Nutzung und Entsorgung von Wasserfiltern in der EU potenziell freigesetzt wird. Die Ergebnisse beziehen sich auf das Referenzjahr 2015.

Es gibt Unterschiede in Struktur und Chemie zwischen Graphen und Graphenoxid. Dies führt zu einem unterschiedlichen Umweltverhalten (Rong et al., 2017). Dennoch wurden für diese Arbeit Studien zu beiden Stoffen herangezogen. Die Forschung ist in diesem Gebiet erst neu, daher sind noch nicht ausreichend Daten zu den jeweiligen Stoffen und ihrem Verhalten verfügbar. Die Repräsentativität der Ergebnisse verringert sich durch dieses fehlende Wissen, da nicht alle potentiellen Aspekte berücksichtigt werden können.

3.1 Literaturrecherche

Im Zuge der theoretischen Bearbeitung der Forschungsfragen wurde eine Literaturrecherche durchgeführt. Diese erfolgte über unterschiedliche Online-Datenbanken wie BOKU:LITsearch, Google Scholar und Scopus. Zur Eingrenzung der Suche wurden unter anderem die Begriffe „nanomaterial“, „graphene“, „water filters“ und „release“ eingesetzt. Die Artikel wurden anschließend auf Qualität, Aktualität und Relevanz geprüft. Dies wurde unter anderem anhand der Fachzeitschrift, in welcher der referenzierte Artikel veröffentlicht wurde, am Veröffentlichungsjahr und an der Zahl, wie oft der Artikel in einer anderen Fachzeitschrift zitiert wurde, festgemacht. Außerdem wurde die Literaturrecherche um das Prinzip des Schneeballsystems erweitert. Dabei wurde zur Unterstützung die Seite „Connected Papers“ herangezogen. Diese veranschaulicht über ein Netzwerk visuell die thematischen und zeitlichen Zusammenhänge von einem ausgewählten Artikel mit ähnlicher Literatur.

Die Literaturrecherche gibt Auskunft zu den Eigenschaften von Graphen und Graphenoxid. Außerdem gibt sie Aufschluss zur Materialzusammensetzung von Graphen-haltigen Wasserfiltern. Weiters erfolgte die Literaturrecherche zu Risikobewertung von neuartigen Chemikalien wie Graphen. Dafür wird analysiert, um welche Risiken es sich bei Graphen beziehungsweise Graphenoxid entlang des Lebenszyklus handelt. Hierbei wird im Folgenden zwischen ökotoxikologischen und humantoxikologischen Auswirkungen unterschieden. Die ökotoxikologischen Auswirkungen werden weiter in die Bereiche Luft, Boden und Wasser unterteilt, die humantoxikologischen Auswirkungen gliedern sich in orale, inhalative und dermale Aufnahme. Die potenziellen Auswirkungen von Graphen auf die Umwelt bilden die Motivation für die Erstellung einer Stoffflussanalyse. Anhand dieser können Entsorgungsszenarien bzw. potenzielle Freisetzungspfade während des Produktlebenszyklus von Wasserfiltern in der EU identifiziert, abgeleitet und überblicksmäßig als Stoffflussdiagramm dargestellt werden. Zur Ergänzung und zur Veranschaulichung der abfallwirtschaftlichen Prozesse wird hierbei häufig Österreich als Beispiel herangezogen. Zu Graphenoxid gib es derzeit, insbesondere bezüglich möglicher Freisetzungspfade, noch kaum Literatur. Daher wurde die Suche hierbei auf Kohlenstoffnanoröhren ausgeweitet. Dies trägt ebenfalls zu einer Verringerung der Repräsentativität der Ergebnisse bei.

3.2 Stoffflussanalyse

Eine Stoffflussanalyse dient generell der Beschreibung und Analyse von komplizierten Systemen. In einem räumlich und zeitlich abgegrenzten System werden Stoffflüsse quantifiziert und bilanziert. Dabei können basierend auf dem Massenerhaltungsgesetz durch Darstellung von Stoffflüssen Freisetzungspfade und Stoffansammlungen festgemacht werden. Relevant für die Erstellung einer Stoffflussanalyse sind System, Prozess, Gut und Stoff (ÖWAV, 2003).

Zu Beginn muss ein System und seine Systemgrenzen gewählt werden. Ein System ist die Menge an Prozessen und Flüssen und deren Beziehungen untereinander. Die Systemgrenzen beschränken das System in Raum und Zeit. Es werden nur jene Prozesse beachtet, die sich innerhalb der Systemgrenzen befinden. Unter einem Prozess versteht man dabei die Umformung, den Transport oder die Lagerung von Gütern und Stoffen. Zur Vereinfachung werden die Vorgänge innerhalb eines Prozesses meist nicht untersucht. Die Prozesse sind über Güter- und Stoffflüsse

miteinander verknüpft. Flüsse werden mit der Einheit Masse pro Zeit berechnet. Jeder Güter- und Stofffluss benötigt einen Herkunfts- und einen Zielprozess. Flüsse in einen Prozess hinein werden als Input bezeichnet, jede die aus einem Prozess hinausgehen als Output. Unter einem Gut versteht man eine handelbare Substanz, die aus einem oder mehreren Stoffen besteht. Ein Stoff ist ein chemisches Element oder eine chemische Verbindung in reiner Form. Über die Transferfunktion wird die Verteilung von Stoffen innerhalb eines Prozesses auf verschiedene Outputs beschrieben. Der Transferkoeffizient stellt die Fraktion des gesamten in den Prozess eingeführten Stoffes dar. Der Stoff wird anschließend in diverse Outputgüter transferiert. Die Summe der Transferkoeffizienten aller Outputgüter muss immer 1 ergeben (ÖWAV, 2003).

In dieser Arbeit wird eine Stoffflussanalyse sowohl auf „Güterebene“ (Wasserfilter) als auch Stoffebene (Graphenoxid) erstellt, welche sich auf den Gebrauch von Wasserfiltern, die direkt an die Wasserleitung angebracht werden, fokussiert. Die berechneten Stoffmengen beziehen sich ausschließlich auf Graphenoxid (vgl. Abb. 6 - 8). Als Ausgangslage dient die Fragestellung, welche potenziellen Freisetzungspfade sich für Graphen beziehungsweise Graphenoxid im Lebenszyklus von Graphen-haltigen Wasserfiltern ergeben. Die Systemgrenze umfasst die Produktions-, Nutzungs- und Entsorgungsphase. In der Entsorgungsphase wird außerdem Recycling im Zuge eines Rücknahmesystems betrachtet. Beobachtet wird die Anwendung innerhalb der Europäischen Union. Die zeitliche Begrenzung umfasst das Jahr 2015, da die Datenlage auf diesem Bezugsjahr aufbaut. Dennoch können nicht alle Zahlen aus dem Jahr 2015 herangezogen werden, da diese nichtvorliegen. Es erfolgt daher die Annahme, dass sich die Werte aus anderen Jahren nicht wesentlich verändert haben und somit für diese Arbeit ebenfalls für das Jahr 2015 herangezogen werden können. Hierbei ist jedoch zu erwähnen, dass dies voraussichtlich zu einer geringen Verschiebung der Ergebnisse und damit zu einer verringerten Repräsentativität führt. Die Flussanalyse erfolgt zu Beginn auf Güterebene und analysiert den Lebenszyklus von Wasserfiltern. Die Berechnungen zur Freisetzung erfolgen jedoch auf Stoffebene, da sich diese auf das im Wasserfilter enthaltene Graphenoxid beziehen.

Als Basis der Berechnungen dient eine Stoffflussanalyse von Caballero-Guzman und Nowack (2018). Hierbei wurde die Struktur als auch die prozentuelle Verteilung des Stoffflusses von Kohlenstoffnanoröhren aus polymeren Autoteilen übernommen. In diesem Zusammenhang ist nochmals zu betonen, dass die für diese Arbeit erstellte Stoffflussanalyse eine sehr vereinfachte Betrachtungsweise bzw. vereinfachter Berechnungsansatz ist, da für Graphenoxid keine einschlägige Fachliteratur vorhanden ist (Stand: Juni 2021). Die prozentuelle Verteilung wurde anschließend für die Berechnung der Freisetzungsraten von Graphenoxid übernommen. Durch die unterschiedlichen Produktgruppen und die zwar ähnliche, aber nicht gleiche Stoffart wurden einige Änderungen im Stoffflussverlauf durchgeführt. So wurde im Vergleich zur Stoffflussanalyse von Caballero-Guzman und Nowack für diese Arbeit unter anderem eine Restrukturierung des Stoffflusses von der Nutzung in Rücknahme und Sammlung auf Basis von eigenen Annahmen durchgeführt, welche im Kapitel 4.3.6 unter dem Absatz „Recycling“ genauer erläutert werden. Ebenso erfolgte eine Restrukturierung der Aufteilung von gemischten Siedlungsabfällen in Deponie und thermische Verwertung. Die jeweiligen Anteile (Gutjahr & Müller-Schaper, 2018) wurden auf die tatsächlichen Verteilungen in der EU im Jahr 2015 geändert. Weiters wurde der Pfad „Abwasserbehandlung“ auf Basis mehrerer Quellen, die im jeweiligen Kapitel genauer angesprochen werden, restrukturiert. Er wurde um die Prozesse

„anaerobe Behandlung“, „Kompostierung“ und „thermische Behandlung“ nach deren tatsächlicher prozentuellen Verteilung in der EU im Jahr 2015 erweitert.

Die restlichen Annahmen von Caballero-Guzman und Nowack zu den Freisetzungsraten der unterschiedlichen Materialflüsse wurden prozentuell übernommen. Diese beziehen sich immer auf den Basiswert der Stoffmenge. Durch vorhandene Prozesse kann sich das Nanomaterial umwandeln bzw. abbauen. Die dabei entstehenden Verluste werden in der Stoffflussanalyse in den strichlierten Feldern dargestellt. Anschließend wurden die prozentuellen Anteile auf die Mengen Graphenoxid, welche im Jahr 2015 in der EU über Graphen-haltige Wasserfilter im Umlauf waren, in Kilogramm umgerechnet.

4. Ergebnisse

Seit Jänner 2020 gibt es einen Entwurf der Europäischen Union zur Überarbeitung der Trinkwasserrichtlinie. Demnach verpflichtet sich die EU, dass Leitungswasser im gesamten EU-Raum bedenkenlos getrunken werden kann. Dies bedeutet einerseits, dass Verunreinigungen entfernt werden und andererseits, dass wichtige Nährstoffe enthalten bleiben müssen. Die Qualitätsstandards werden mit dieser Überarbeitung der bisherigen Richtlinie erhöht. Um der gesamten EU-Bevölkerung den Zugang zu sauberem Trinkwasser zu ermöglichen, sind die Mitgliedsstaaten angehalten dies durch Maßnahmen zu gewährleisten (Rat der EU, 2020). Graphen-haltige Wasserfilter sind eine Möglichkeit, die Qualität des Trinkwassers zu verbessern.

Durch die Gewährleistung von sauberem Leitungswasser kann der Konsum von in Kunststoffflaschen abgefülltem Wasser reduziert werden. Bis 2015 wird in der EU eine Reduktion von 100 auf 88 Liter abgefüllte Wassermenge pro Jahr erwartet. Dies würde die Treibhausgasemissionen in der EU um 1,2 Millionen Tonnen CO₂ verringern. Weiters bietet es ein großes finanzielles Einsparungspotential für Haushalte, da Leitungswasser im EU-Durchschnitt nur 0,002 € pro Liter kostet (Europäisches Parlament, 2020a).

4.1 Mögliche Umweltauswirkungen

Bevor Graphen-haltige Wasserfilter für die Trinkwasseraufbereitung in Haushalten zur Anwendung kommen können, bedarf es einer Evaluierung der potenziellen Gefahren, die sich durch den Einsatz von neuartigen Chemikalien wie Graphen beziehungsweise Graphenoxid ergeben können. Die Evaluierung solcher Lebensmittelkontaktmaterialien erfolgt im Regelfall durch die zuständige Behörde (d.h. die EFSA auf europäischer bzw. die AGES auf nationaler Ebene) (Gessler et al., 2017). Zur objektiven Analyse der möglichen Umweltauswirkungen von Nanomaterialien bedarf es diverser physikochemische Parameter. Dabei relevant sind unter anderem Morphologie, durchschnittliche Partikel- und Agglomeratgröße, Porosität, Oberflächenreaktivität, Oberflächenladung und Dispersionsstabilität (Jastrzębska and Olszyna, 2015). Da jedoch nicht immer alle beziehungsweise nicht immer die gleichen Parameter in den unterschiedlichen wissenschaftlichen Veröffentlichungen herangezogen werden, sind die Studienergebnisse zu den toxikologischen Auswirkungen nicht gänzlich miteinander vergleichbar. Weiters relevant ist die Untersuchung des Verhaltens von technischem Nanomaterial. Aggregation, Sedimentierung, Löslichkeit (Auflösung in oft toxischere ionische Bestandteile) und Mobilisierung in den verschiedenen Dispersionsmedien lassen auf

den Verbleib und die Stabilität von technischem Nanomaterial in den verschiedenen Ökosystemen schließen (Keller et al., 2010). Nicht alle Studien orientieren sich an diesen Parametern, weshalb ein Vergleich dieser Ergebnisse nur bedingt möglich ist. In Summe gibt es derzeit noch kein vollständiges Verständnis über die Umweltwirkungen von Graphenoxid. Es wird teilweise von gegensätzlichen Ergebnissen berichtet. In vielen Studien haben sich dabei vor allem Morphologie, laterale Dimension und der Sauerstoffgehalt als Schlüsselrolle hervorgerufen (Pendolino und Armata, 2017). Weiters macht die unterschiedlich eingesetzte Menge, die zusätzlich auf unterschiedlich lange Dauer eingewirkt hat, einen Vergleich der Studien nicht möglich.

In dieser Arbeit wird zwischen ökotoxikologischen und humantoxikologischen Auswirkungen unterschieden. Bei den ökotoxikologischen Auswirkungen werden die Bereiche Luft, Boden und Wasser analysiert. Dabei werden einerseits die Vorgänge im jeweiligen Medium betrachtet. Andererseits werden auch die Auswirkungen auf die darin vorkommenden Lebewesen analysiert. Bei den humantoxikologischen Auswirkungen werden unterschiedliche Aufnahmearten betrachtet.

4.1.1 Ökotoxikologische Auswirkungen

Graphen und seine Derivate haben unterschiedliche ökologische Auswirkungen. Die Mechanismen zwischen dem Nanomaterial und der Umwelt sind sehr variabel und können auch die im jeweiligen Medium lebenden Organismen betreffen, wobei die Auswirkungen hierbei je nach Art des Organismus unterschiedlich ist. Zusätzlich spielen auch Eigenschaften der Umgebung eine Rolle. Dies zeigt sich in den unten angeführten Studien. Für die Untersuchung möglicher Auswirkungen auf die Umwelt sind besonders die antibakterielle Eigenschaft und die Zytotoxizität von Graphenoxid relevant (Pendolino und Armata, 2017).

Die ökotoxikologischen Auswirkungen werden in die Bereiche bzw. Dispersionsmedien Luft, Boden und Wasser unterteilt. In jedem Unterkapitel werden beispielhaft Studien zu potenziellen Effekten von Graphen und Graphenoxid auf die Organismen und die Prozesse innerhalb des jeweiligen Bereichs genannt. Dies stellt jedoch nur Ausschnitte von bereits vorhandenen Untersuchungen dar.

Luft

Derzeit gibt es noch keine Studien zum Aerosolverhalten von Graphen beziehungsweise Graphenoxid in der Atmosphäre. Damit ist unklar, ob sich das Nanomaterial in der Luft verändert, agglomeriert oder anders verhält. Aufgrund dieser nicht vorhandenen Datenlage, sind seriöse Aussagen zur tatsächlich vorherrschenden Ultrafeinstaubbelastung bzw. inhalativen Aufnahmen von Graphen beziehungsweise Graphenoxid durch Tiere oder Menschen derzeit nicht möglich.

Boden

Graphen beziehungsweise Graphenoxid können durch unterschiedliche Einflüsse in den Boden gelangen. Die potenziellen Auswirkungen auf die Bodenorganismen wurden bereits in mehreren Studien untersucht. Dabei ergaben sich teils ähnlich, teils gegensätzliche Ergebnisse, da sich das Nanomaterial auf jede Art anders auswirkt.

Begum et al. (Jastrzebska et al., 2011) führten morphologische und physiologische Analysen mit Konzentrationen von 500 bis 2.000 mg / L Graphen durch. Untersucht wurden dabei die Effekte auf Kohl, Tomaten, Kopfsalat und roten Spinat. Dabei konnte festgestellt werden, dass Graphen das Pflanzenwachstum sowie das Niveau der Biomasse signifikant hemmen. Dies zeigte sich durch eine dosisabhängige

Reduktion im Wachstum der Pflanzenblätter. Weiters hatte Graphen negative Auswirkungen auf die Morphologie der Wurzeln. Die Epidermis war locker oder vollständig abgelöst. Außerdem kam es zu einem konzentrationsabhängigen Anstieg des Zelltods. Lediglich bei Salatkeimlingen konnten keine signifikanten toxischen Effekte festgestellt werden.

Anjum et al. (Jastrzebska et al., 2012) untersuchten die Auswirkungen von Graphenoxid in unterschiedlichen Konzentrationen auf die Pflanze und die Keimlinge der Art *Vicia faba* L. Dabei zeigte sich, dass die beobachteten Effekte dosisabhängig sind. Untersucht wurden Konzentrationen von 0, 100, 200, 400, 800 und 1.600 mg / L Graphenoxid in Wasser. Nur bei einer Konzentration von 100, 200 und 1.600 mg / L Graphenoxid konnte eine Veränderung der Glutathion-Vorgänge in der Zelle festgestellt werden. Andererseits führten die Konzentrationen von 400 und 800 mg / L Graphenoxid zu einer signifikanten Verbesserung des Gesundheitsstatus der Pflanze. 2014 untersuchten sie die Auswirkungen auf die Samen der *Vicia faba* L. (Anjum et al., 2014). Dabei wurden die gleichen Konzentrationen an Graphenoxid angewandt. Auch hier waren die Reaktionen dosisabhängig. Wieder kam es bei einer Konzentration an Graphenoxid von 100, 200 und 1.600 mg / L deionisiertem Wasser zu negativen Auswirkungen. Unter anderem führten die Dosen zu einer Abnahme der Wachstumsparameter und einer Reduktion der Enzymaktivität. Bei einer Konzentration von 400 und 800 mg / L Graphenoxid kam es wieder zu einem verbesserten Gesundheitszustand der Pflanze, unter anderem bei geringem Elektrolytverlust. Außerdem kam es über passive Mechanismen zu einem erhöhten pflanzlichen Zelltod. Eine Begründung für diese ungewöhnliche und nicht fortlaufende Dosisabhängigkeit konnte nicht gefunden werden.

Chen et al. (2018) haben die Auswirkungen von Graphenoxid auf Weizen untersucht. Dafür wurden die Keimlinge für 15 Tage einer Konzentration von 1,0 mg / ml Graphenoxid in Nährlösung ausgesetzt. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass sich das Nanomaterial in der Wurzel anhäuft. Insgesamt sammelten sich nach 15 Tagen 112 µg / g Wurzel an. Es gab nur eine sehr geringe Translokation in Stamm und Blätter, was möglicherweise auf die große laterale Größe des verwendeten Graphenoxid zurückzuführen ist. Mit der Zeit wurde das Graphenoxid aus der Pflanze wieder ausgeschieden. Die Ansammlung von Graphenoxid in der Wurzel zog einige negative Auswirkungen mit sich. So kam es zu einer Störung der Entwicklung und des Wachstums der Weizenpflanze. Außerdem störte es die Wurzelstruktur und die zelluläre Ultrastruktur und löste oxidativen Stress aus. Bei hohen Konzentrationen von über 0,4 mg / ml Nährlösung kam es weiters zu einer Hemmung der Keimung von Weizensamen.

In einem Versuch mit Nackt-Hafer konnte festgestellt werden, dass Graphenoxid bei einer Dosis von rund 2 mg Graphenoxid je ml⁻¹ Nährlösung nur für wasserkultivierte Pflanzen toxisch ist, nicht jedoch für jene in Bodenkulturen bei einer Dosis von 7.4 mg ml⁻¹. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Graphenoxid mit dem Boden interagiert und der Transport dadurch eingeschränkt wird. Dadurch wird der Kontakt zwischen Graphenoxid und Wurzeln verringert und damit auch die Toxizität reduziert. Durch Vorhandensein von Graphenoxid wird die Wurzelstruktur gestört und es wird oxidativer Stress ausgelöst. Bei wasserkultiviertem Nackt-Hafer kommt es zu einer Wachstumshemmung, einer Störung der Photosynthese und zu morphologischen Veränderungen (Chen et al., 2018).

Bei Untersuchungen zu den Auswirkungen auf Fadenwürmer im Boden konnte bei Graphen-Konzentrationen von 10 und 20 µg / ml Wasserstoffperoxid keine Toxizität

für die Tiere nachgewiesen werden. Außerdem konnten keine Auswirkungen auf die Bewegungsfähigkeit festgestellt werden. Graphen induzierte zwar oxidativen Stress jedoch resultierte daraus kein oxidativer Schaden. Dies zeigt sich durch die gleichbleibende Fortpflanzungsfähigkeit. Dennoch wurde die Stressresistenz der Fadenwürmer beeinträchtigt (Zhang et al., 2012). Bei einer weiteren Untersuchung zu Fadenwürmern mit höheren Graphen-Konzentrationen von 50 bis 250 $\mu\text{g} / \text{ml}$ Wasser bestätigte sich dieses Erkenntnis. Das Graphen war im Körper der Fadenwürmer gleichmäßig verteilt. Es konnten dabei weder Veränderungen der Lebensspanne noch der Reproduktionsfähigkeit festgestellt werden (Zanni et al., 2012).

Bei den Ringelwürmern *Enchyträen* kommt es zu einer signifikanten Beeinträchtigung durch den Kontakt mit Graphenoxid bei einer Dosis von 1000 mg / kg Trockenmasse Boden. Die chronische Exposition verringert das Überleben und die Reproduktion der Würmer (Mendonça et al., 2019). Graphen-Derivate mit einer höheren Dichte an funktionellen Gruppen haben eine höhere Wahrscheinlichkeit mit Zellen zu interagieren. Dies führt wiederum zu Zellablagerungen und erhöhter Zytotoxizität. Damit kann die Tatsache erklärt werden, dass Graphenoxid auf Grund des höheren Sauerstoffgehalts eine höhere Toxizität für Ringelwürmer aufweist als reduziertes Graphenoxid (Evariste et al., 2019). Bei geringeren Dosen Graphenoxid von rund 250 mg / kg Trockenmasse Boden kommt es wiederum zu einer positiven Auswirkung auf Ringelwürmer. Die Leistung der Organismen wird damit stimuliert und es kommt zu einem Anstieg der Überlebensrate und der Reproduktion. Dies könnte auf die vorteilhafte Zufuhr von Kohlenstoff zurück zu führen sein (Mendonça et al., 2019).

Neben den teilweise toxischen Auswirkungen von Graphenoxid auf Bodenorganismen gibt es auch positive Auswirkungen für die Behandlung von metallkontaminierten Bodensystemen. Bei einer Untersuchung konnte festgestellt werden, dass das Schwermetall Cadmium durch die Wechselwirkung mit Graphenoxid immobilisiert wurde. Dieses Ergebnis konnte bei 1 mg und 2 mg Graphenoxid je g^{-1} Trockenmasse Boden gemessen werden. Weiters veränderte sich die Struktur der bakteriellen Gemeinschaft. Die Häufigkeit einiger wichtiger Bakterien nahm unter Anwesenheit von Graphenoxid zu. Dies könnte auf die reduzierte Toxizität durch das in geringer Menge vorhandene Cadmium zurück zu führen sein. Allerdings hat Graphenoxid auf andere Bakterien, auch jene die mit dem Kohlenstoff- und Stickstoffkreislauf verbunden sind, einen negativen Einfluss. Dies führt einerseits zu einer geringeren Diversität der bakteriellen Gemeinschaft und andererseits zu einem beeinflussten Nährstoffkreislauf im Boden (Xiong et al., 2018).

Graphenoxid hat weiters Auswirkungen auf die Enzymaktivität im Boden. Bei 0,5 – 1 mg Graphenoxid je g^{-1} Trockenmasse Boden verringerte sich innerhalb von 21 Tagen die Aktivität von Kylosidase, 1,4- β -N-Acetyl-Glucosaminidase und Phosphatase um bis zu 50 % im Vergleich zu jener im Kontrollboden. Die mikrobielle Biomasse veränderte sich während der Inkubationszeit nicht signifikant. Es zeigt sich damit, dass sich die Bodenenzymaktivität durch den Eintrag von Graphenoxid im Boden kurzfristig verringert. Anschließend kann sich die Aktivität jedoch wieder erholen. Insgesamt kann festgestellt werden, dass die Enzymaktivität ein empfindlicher Indikator für Bodenstörungen ist (Chung et al., 2015).

Andere Studien kommen wiederum zu gänzlich anderen Ergebnissen. So ergab eine Studie bei der Zugabe von 100 mg Graphenoxid beziehungsweise Graphen je kg^{-1} Trockenmasse Boden einen Anstieg der Diversität in mikrobiellen Gemeinschaften.

Es stellte sich heraus, dass die Wirkung von Graphen und Graphenoxid auf Bakterien im Boden zeitabhängig und stoffabhängig ist. Je länger die Inkubationszeit, desto größer wurde die Diversität der Bakterien. Die Wirkung ist dabei im Detail davon abhängig, ob es sich um Graphen oder Graphenoxid handelt (Rong et al., 2017). Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen auch Ruiz et al. (2011). Sie konnten in einem Versuch zeigen, dass bei der Zugabe von 25 µg / ml Graphenoxid zu einem Nährmedium mit *E. coli* Bakterien, die Bakterien schneller und mit einer höheren optischen Dichte wachsen als Bakterienkulturen ohne Graphenoxid. Beim Vorhandensein von Graphenoxid bildeten sich dichte Biofilme mit einer großen Masse an aggregierten Zellen und extrazellulärem polymerem Material. Das Wachstum war hierbei doppelt bis dreifach so groß als in Biofilmen ohne Nanomaterial. Dabei zeigte sich in einem Vergleich von unterschiedlichen Konzentrationen, dass sich die Bakterien bevorzugt in jenen Bereichen mit den höchsten Konzentrationen anlagern und vermehren. Die Ergebnisse dieser Studie deuten somit darauf hin, dass Graphenoxid auf bestimmte Bakterienarten keine antibakteriellen Eigenschaften besitzt und widerspricht damit anderen Studienergebnissen zu anderen Bakterienarten. Somit ist keine Verallgemeinerung zu antibakteriellen Eigenschaften von Graphen beziehungsweise Graphenoxid möglich.

Untersuchungen von Akhavan und Ghaderi (2010) legen nahe, dass bakterielle Toxizität und damit bakterielle Inaktivierung durch den Kontakt der Bakterienzellmembran mit den scharfen Kanten des Graphenoxid verursacht werden. Dadurch zeigen Bakterien, die eine äußere Membran besitzen, eine größere Resistenz als Bakterien, die keine äußere Membran besitzen. Folglich sind die Bakterien *Escherichia coli* aufgrund ihrer äußeren Membran resistenter gegen Graphenoxid. Die bakterielle Toxizität von Graphenoxid ist lateralgrößenabhängig. Sie nimmt bei steigender Größe von Graphenoxid zu. Dies hängt damit zusammen, dass bei ausreichender Größe der Graphenoxid-Oberfläche die Bakterienmembran bedeckt wird und diese dadurch biologisch inaktiv werden kann.

Forstner et al. (2019) zeigten weiters, dass das Vorhandensein von Graphenoxid bei Dosen von 1 ng, 1 µg und 1 mg pro kg Trockenmasse Boden die Pilzgemeinschaften signifikant beeinflusst. Dabei gab es keine Änderung der Zusammensetzung der Pilzgemeinschaft mit steigender Dosis. Die Ergebnisse veränderten sich nicht in Abhängigkeit mit der Zeit. Die relative Häufigkeit des Vorkommens eines Pilzes unter der Anwesenheit von Graphenoxid hängt jedoch von der jeweiligen Pilzart ab.

Wasser

Um die Toxizität von Graphen beziehungsweise Graphenoxid im Wasser zu bestimmen, bedarf es hydrochemischer Parameter. Dazu zählen Ionenstärke, das Vorhandensein von organischen Stoffen, der biochemische Bedarf an Sauerstoff sowie die chemische und biochemische Zusammensetzung (Blinova et al., 2010).

Lanphere et al. (2010) haben das Verhalten von Graphenoxid in Grundwasser und Oberflächenwasser untersucht. Der Fokus lag hierbei auf den Auswirkungen von Wasserbestandteilen auf die Stabilität und den Transport von Graphenoxid. Dabei konnte festgestellt werden, dass es signifikante Unterschiede auf das Verhalten des Nanomaterials gibt, je nachdem ob es sich in Grundwasser- oder in Oberflächenwassersystemen befindet. Grundwassersysteme haben meist eine höhere Konzentration an Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen und damit eine höhere Härte. Gleichzeitig weisen sie eine geringere Menge an natürlichen organischen Stoffen auf.

Durch die Anwesenheit von zweiwertigen Ionen und der geringen Menge an organischen Stoffen wird Graphenoxid weniger stabil. Es setzt sich somit in den Sedimenten ab, oder wird in unterirdische Umgebung umgelagert. Durch die Absetzung wird es aus dem Grundwassersystem entfernt. In Oberflächenwassersystemen ist es genau umgekehrt. Es sind wenige zweiwertige Ionen wie Ca^{2+} und Mg^{2+} vorhanden. Dafür gibt es eine größere Menge an natürlichen organischen Stoffen. Aufgrund dessen heteroaggregiert Graphenoxid mit den natürlichen organischen Stoffen („Korona-Bildung“) und bleibt somit stabil und wird in untere Wasserschichten transportiert. Dort beeinflusst es benthische Organismen, die Nahe oder in den Sedimentoberflächen leben. Als weiterer Unterschied konnte festgestellt werden, dass der hydrodynamische Durchmesser von Graphenoxid im Grundwasser 10-mal größer ist als in Oberflächenwasser. Zu den genauen Mechanismen wird in der Studie jedoch nicht näher eingegangen.

Zu dem Schluss, dass die Ionenstärke einen signifikanten Einfluss auf die Stabilität von Graphenoxid im Wasser hat, kommen weiters Chowdhury et al. (2013). Außerdem belegen auch Wu et al. (2013), dass Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen Graphenoxid instabil machen. Weiters konnten sie feststellen, dass Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen effektiver bei der Aggregation von Graphenoxid sind als Na^+ -Ionen. Dies ist auf die Vernetzung zwischen den Graphenoxid-Lagen durch die zweiwertigen Kationen und deren Verbindung mit den funktionellen Gruppen an den Kanten der Graphenoxid-Lagen zurückzuführen. Bei einer Erhöhung der NaCl-Konzentration steigt die Aggregation von Graphenoxid in einem begrenzten Maß, bis ein Maximum erreicht ist.

Obwohl Graphenoxid sich in salzhaltigem Wasser schneller agglomeriert, nimmt die Absetzgeschwindigkeit bei Salzgehalten über 10 ‰ ab. Das ist auf den steigenden hydrodynamischen Widerstand und die geringe Partikeldichte zurückzuführen. Sobald sich Graphenoxid absetzt, kommt es zu einer Alterung und damit zu einer verstärkten Verzweigung der Agglomerate. Dies wiederum fördert den Auftrieb der Graphenoxid-Agglomerate und gleichzeitig eine längere Verweilzeit in natürlichen Gewässern. An der Oberfläche wird Graphenoxid durch Sonneneinstrahlung phototransformiert. Das sichtbare Licht reduziert dabei das betroffene Graphenoxid (Adeleye et al., 2019).

Keinen Einfluss auf den Verbleib von Graphenoxid im Wasser hat nach Chowdhury et al. (2013) der pH-Wert. Im pH-Bereich von 4 bis 10 konnte kein nennenswerter Einfluss auf die Stabilität festgestellt werden. Im Gegensatz dazu konnten Wu et al. (2013) aus Untersuchungen ableiten, dass der pH-Wert einen signifikanten Einfluss auf die Aggregation von Graphenoxid hat. Durch einen steigenden pH-Wert kommt es zu einer Deprotonierung der Carboxylgruppen, was wiederum zu einer erhöhten Stabilität des Graphenoxid führt.

Graphenoxid wirkt sich außerdem auf Bakterien-Biofilme aus. Dies wurde in einem Modellversuch mit den Bakterien *Escherichia coli* und *Staphylococcus aureus* in einem Luria-Bertani Medium untersucht. Graphenoxid führte dabei zu einem Zellwachstum. Bei einer Konzentration von bis zu 500 mg / L Graphenoxid im Nährmedium kam es zu einer signifikanten Steigerung der Biofilmbildung und der Biofilmentwicklung. Bei einer Konzentration von 250 mg / L verringert Graphenoxid die Anzahl der reaktiven Sauerstoffradikale im Biofilm und im extrazellulären Bereich. Reduziertes Graphenoxid hat wiederum völlig andere Effekte bei Bakterien-Biofilmen. Dieses kann jedoch im Laufe der Zeit zu Graphenoxid oxidiert werden (Guo et al., 2017).

Durch Bioakkumulation gelangt Graphen in die Nahrungskette (Li et al., 2010). Studien können belegen, dass sich Graphen anschließend durch die gesamte Nahrungskette in der aquatischen Umwelt zieht (Zhao et al., 2014). Graphen hat eine toxische Wirkung auf manche Bakterien und Algen. Diese werden von wirbellosen Tieren gefressen und sind damit die Empfänger der meisten in die Umwelt freigesetzten Schadstoffe. Diese wiederum werden von Fischen gefressen, was wiederum zu einer weiteren Anreicherung der Schadstoffe führt (Peralta-Videa et al., 2011). Die meisten Studien zur Toxizität für Wasserorganismen basieren auf Untersuchungen zu Fischen. Hierbei ist zu beachten, dass der Verabreichungsweg eine entscheidende Rolle spielt (Jastrzębska and Olszyna, 2015).

Graphenoxid wirkt sich auf die verschiedenen Wasserorganismen unterschiedlich aus. Während es für manche toxisch ist, hat es auf andere aquatische Lebewesen keine oder sogar positive Auswirkungen. So gibt es Bakterien wie die *Shewanella*-Spezies. Diese metallreduzierenden Bakterien sind direkt am Elektronentransfer zur Reduktion von Graphenoxid zu Graphen beteiligt. Graphenoxid hatte hierbei keine negativen Auswirkungen auf das Bakterienwachstum (Wang et al., 2011). Zebrafische nehmen Graphenoxid gleichmäßig im Körper auf. Dabei induziert es weder signifikante Anomalitäten, noch beeinflusst es die Überlebensrate bei ausgewachsenen Zebrafischen (Gollavelli und Ling, 2012). Eine hohe Dosierung von 50 mg/L Graphen in Fischwasser führt jedoch bei Embryonen zu einer geringeren Überlebensrate. Es wurde dagegen kein signifikanter Anstieg des programmierten Zelltods festgestellt (Chen et al., 2012).

In einer Untersuchung wurde der Modellorganismus *Artemia franciscana* für eine Dauer von 72 Stunden einer Konzentration Graphenoxid von 1-100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Wasser ausgesetzt. Dabei konnten geringe toxische Effekte bei hohen Konzentrationen und langen Expositionszeiten nachgewiesen werden. Die adulten Tiere reagierten im Versuch empfindlicher auf das Nanomaterial als jenen im Larvenstadium. Bei adulten Tieren erhöhte eine Konzentration von 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ die Mortalität um 25 %. Bereits nach 24 Stunden kam es außerdem zu einer signifikanten Aktivierung eines Entgiftungsenzyms. Nicht beeinflusst wurden hingegen die Produktion von reaktiven Sauerstoffradikalen, die Cholinesterase-Aktivität, der Proteingehalt und die Wachstumsrate (Cavion et al., 2020).

Im Gegensatz zu machen Bakterien wirkt sich Graphenoxid negativ auf Grünalgen aus. Es ist moderat toxisch da es das Wachstum reduziert. Für aquatische Krebstiere ist Graphen akut toxisch. Bei der Art *Astemia salina* verursacht die Exposition von Graphen einen Verlust an Geißeln und führt zu einer Zellschwellung. Diese ist wahrscheinlich auf eine Zellwandzerstörung zurückzuführen. Es konnten dadurch oxidative Schäden festgestellt werden. Das Graphen sammelt sich bei den Krebstieren im Darm an. Bis zu einer maximalen Konzentration von 10 mg/L Meerwasser konnte keine Toxizität nachgewiesen werden (Pretti et al., 2014).

Bei Larven der Art *Amphibalanus amphitrite* führte Graphenoxid zu einer Besiedlungshemmung. Dies wurde in einem Versuch bei 0,15 mg / mL Graphenoxid in Meerwasser festgestellt. Bei steigender Konzentration auf 0,56 mg / mL Graphenoxid kam es außerdem zu einer Hemmung der Schwimmgeschwindigkeit und zu einer erhöhten Mortalität (Mesarič et al., 2013).

4.1.2 Humantoxikologische Auswirkungen

Menschen können Nanomaterialien über mehrere Wege aufnehmen. Möglich ist dies über die Nahrungsmittelzufuhr beziehungsweise über das Trinken. Weiters kann das

Nanomaterial inhaliert werden, wenn es sich in der Luft befindet. Eine andere Möglichkeit ist die Aufnahme über die Haut durch körperlichen Kontakt mit Nanomaterial oder Gütern die Nanomaterial enthalten. Um Gefahren für den Menschen ausschließen zu können, ist es wichtig die potentiellen Auswirkungen eines neuen Stoffes schon vor seiner Nutzung und Freisetzung zu kennen.

Neben den spezifischen Auswirkungen je nach Kontakt, gibt es auch Studien die sich mit den Auswirkungen unabhängig von der Art der Aufnahme beschäftigen. So wurden beispielsweise zytotoxische und genotoxische Effekte durch reduziertes Graphenoxid auf Stammzellen untersucht. Dafür wurden Stammzellen aus Nabelschnurblut isoliert und anschließend mit reduziertem Graphenoxid in Kontakt gebracht. Bei einer Dosis von 1 mg/ml reduziertem Graphenoxid in einer Wassersuspension mit einer durchschnittlichen lateralen Dimension von 114 nm kam es zu einer signifikanten Zellzerstörung. Dabei konnten vor allem oxidativer Stress und Schäden an der Zellwandmembran festgestellt werden. Dies lässt sich voraussichtlich mit den scharfen Kanten von Graphen erklären. Schon bei einer Dosis von 0,1 mg/mL reduziertem Graphenoxid kam es außerdem zu genotoxischen Effekten auf die Stammzellen. Dies zeigte sich durch DNA-Fragmentierung und Abbildungsfehler der Chromosomen (Akhavan et al., 2012).

Die Wirkung auf rote Blutkörperchen ist abhängig von der Partikelgröße, dem Partikelzustand und dem Sauerstoffgehalt von Graphen. Zur Bestimmung der Toxizität wurde der Ausfluss von Hämoglobin aus suspendierten roten Blutkörperchen gemessen. Bei der kleinsten Größe an Graphenoxid wurde die größte hämolytische Aktivität nachgewiesen. Im Gegensatz dazu führten aggregierte Graphen-Lagen zu den geringsten hämolytischen Aktivitäten (Liao et al., 2011).

Lategan et al. (2018) haben sich mit den Auswirkungen auf das menschliche Immunsystem durch die Anwesenheit von Graphenoxid beschäftigt. Dabei zeigte sich, dass Graphenoxid in einer Dosis von 500 µg/ml destilliertes Wasser für Vollblutzellkulturen zytotoxisch ist. Bei weit geringeren Mengen von 5 µg/ml werden durch Graphenoxid Entzündungsreaktionen ausgelöst. Mit dieser Studie konnte aufgezeigt werden, dass Graphenoxid Biomarker des Immunsystems verändert. Li et al. (2012) kommen hier zu ähnlichen Ergebnissen. Sie begründen die zytotoxischen Effekte von Graphenoxid mit der Erschöpfung des mitochondrialen Membranpotentials und der erhöhten Produktion der Reaktiven Sauerstoffspezies.

In einer anderen Studie wurde die Auswirkung von Graphenoxid auf menschliche Lungenfibroblastenzellen untersucht. Die Ergebnisse konnten belegen, dass durch die Aufnahme von Graphenoxid eine signifikante Zytotoxizität bei menschlichen Lungenfibroblastenzellen induziert wird. Ab einer Konzentration von 50 µg/ml⁻¹ Nährmedium nahm die Lebensfähigkeit der Lungenzellen ab. Außerdem konnte festgestellt werden, dass Graphenoxid zu einer Zunahme des Endbereichs und dem prozentuellen Anteil der Endbereiche am DNA-Strang führt. Dies deutet auf eine Schädigung der DNA hin. Weiters löste das Vorhandensein von Graphenoxid eine Apoptose, also eine Form des programmierten Zelltods, als Selbstzerstörung aus. Die Untersuchungen legen nahe, dass die Zytotoxizität sowie die Genotoxizität durch oxidativen Stress verursacht werden. Durch die Zunahme an Reaktiven Sauerstoffspezies wurden die abwehrenden Effekte der zellulären antioxidativen Enzyme vermindert. Oxidativer Stress würde damit die Apoptose und folglich die DNA-Schädigung erklären. Weiters konnte beobachtet werden, dass die Oberflächenladung eine relevante Rolle bei der durch Graphenoxid induzierten toxischen Wirkung spielt. Je höher die Oberflächenladung des Graphenoxids war,

desto toxischer war die Wirkung auf die Zellen. Folglich könnte eine geringe positive Oberflächenladung die toxische Wirkung des Graphenoxids auf menschliche Zellen verringern (Wang et al., 2013).

Eine weitere Studie beschäftigt sich mit der Interaktion von Graphenoxid mit Blutkomponenten beim Menschen. Dabei wurde festgestellt, dass das Nanomaterial bei einer Dosis von unter $25 \mu\text{g ml}^{-1}$ destilliertem Wasser eine gute Biokompatibilität zu T-Lymphozyten vorweist. Bei einer Dosis von über $50 \mu\text{g ml}^{-1}$ kommt es zu einer Zytotoxizität. Dabei dringt Graphenoxid jedoch nicht in die Zelle ein und beschädigt auch nicht die Membran. Durch seine Anwesenheit kommt es hingegen zu einem Anstieg der Reaktiven Sauerstoffspezies, zu moderaten DNA-Schäden und zu einer T-Lymphozyten-Apoptose. Graphenoxid interagiert dabei direkt mit den Proteinrezeptoren und hemmt damit die Ligandenbindungsfähigkeit ohne die Immunantwort der T-Lymphozyten zu unterdrücken. Dadurch entsteht eine von der Reaktiven Sauerstoffspezies abhängige, passive Apoptose. Im Gegensatz zur zuvor genannten Studie zeigte sich hier, dass positiv geladene Partikel für Zellen toxischer sind als negativ geladene Partikel (Ding et al., 2014).

Orale Aufnahme

Es gibt zwei Hauptquellen für eine mögliche orale Aufnahme von Nanomaterialien. Einerseits gibt es die direkte Aufnahme durch Lebensmittel, die Graphen entweder selbst enthalten oder durch Lebensmittelverpackungen aufgenommen haben. Andererseits gibt es die indirekte Aufnahme von eingeatmeten Materialien, welche anschließend heruntergeschluckt werden. Sobald Graphen in den Magen gelangt, ist es der Magensäure ausgesetzt. Diese hat einen sehr niedrigen pH-Wert von 1,5 bis 3,5, da sie hauptsächlich aus Salzsäure besteht. Anschließend gelangt das Nanomaterial in den Dün- und Dickdarm. Hier werden unterschiedliche Nährstoffe in den Körper aufgenommen. Bei der Risikobewertung von Nanomaterialien muss berücksichtigt werden, dass sich deren physikochemischen Eigenschaften durch unterschiedliche Faktoren wie Verdauungsenzyme, pH-Wert, Ionenstärke im Verdauungstrakt verändern können (Cao et al., 2016). In einer Studie wurde dazu der Kontakt von Graphenoxid mit Verdauungssäften simuliert. Dabei konnten jedoch keine strukturellen Veränderungen und auch kein Abbau der Materialien festgestellt werden (Kucki et al., 2016). Die Aufnahme von Partikeln über die Barriere der Darmoberfläche erfolgt über parazelluläre oder transzelluläre Wege. Hier ist es relevant zu klären, inwieweit Graphen mit dem Barriersystem im Darm interagiert (Fadeel et al., 2018).

Die Darmmikrobiota ist an der Regulierung zahlreicher Stoffwechsel-, Signal- und Immunentzündungswegen beteiligt. Diese verbinden Darm, Leber, Muskel und Gehirn (Nicholson et al., 2012). Im Vergleich zu Kohlenstoffnanoröhren hat Graphenoxid nach oraler Aufnahme deutlich geringere Auswirkungen auf den Organismus. Bei einer Analyse der Mikrobiota nach oraler Aufnahme von Graphenoxid konnte dennoch festgestellt werden, dass sich die Diversität und die Zusammensetzung der Darmmikrobiota deutlich veränderte. Weiters kam es zu einer milden akuten Zytotoxizität auf Darmepithelzellen (Chen et al., 2018).

Es gibt mehrere Möglichkeiten, wie Graphen über die Nahrungsaufnahme in den menschlichen Körper gelangen könnte. Graphenoxid entsteht beispielsweise an der Fleischoberfläche beim Verkohlen von Fleisch auf dem Grill. Dabei bildet sich aus Reaktionen und der Pyrolyse von Eiweiß an der Luft stickstoffdotiertes Graphenoxid. Bisher konnte keine krankmachenden Wirkungen durch die Aufnahme von gegrillten

Lebensmitteln und dadurch in weiterer Folge durch die Aufnahme von Graphenoxid nachgewiesen werden. Möglicherweise konnte der Mensch im Laufe der Evolution eine Immunität gegen nanoskalige Kohlenstoffmaterialien in der Nahrung entwickeln (Saxena und Sarkar, 2014).

Außerdem ist das Nanomaterial Graphen in Pflanzenkohle enthalten. Diese wird derzeit bereits als Ausgangsstoff für ein zugelassenes Medizinprodukt für Magenbeschwerden bei Kindern verwendet. Bisher konnten hier keine Nebenwirkungen durch das Vorhandensein von Graphen nachgewiesen werden und auch die Zulassung lässt eine Ungefährlichkeit vermuten, da hier zuvor eine Vielzahl an Prüfungen durchlaufen werden müssen (Saxena und Sarkar, 2014).

Unterschiedliche Ergebnisse gibt es zu den Auswirkungen auf terrestrisch lebenden Säugetieren. So ergeben Studien, dass Graphenoxid als Wachstumsverstärker von Säugetierzellen wirkt. Es verstärkte das zelluläre Wachstum, indem es die Zellanhaftung und die Zellproliferation erhöhte (Ruiz et al., 2011). Dies ist in Abbildung 5 sichtbar. Mikroskopische Aufnahmen zeigen das Wachstum humaner Zellen ohne und mit Graphenoxid-Film.

Andere Studien ergeben wiederum, dass Graphen sehr wohl toxisch für Säugetiere ist (Ema et al., 2017). Eine mögliche Erklärung für die widersprüchlichen Ergebnisse könnte in der Qualität der Graphen-Proben liegen. So könnten Verunreinigungen, welche in der Herstellung entstanden sind, zurückbleiben und die Ergebnisse durch andere Auswirkungen auf die Organismen verändern (Ruiz et al., 2011).

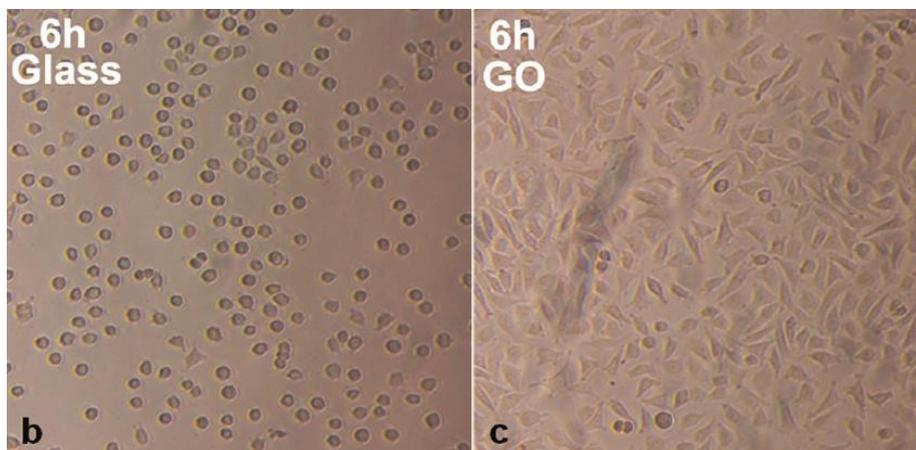


Abb. 5 Mikroskopische Aufnahmen des Wachstums der humanen Adenokarzinomzellen HAT-29 aus Drüsengewebe auf Glasträgern ohne (b) und mit (c) Graphenoxid-Film (Ruiz et al., 2011). Trotz fehlendem Maßstab ist ersichtlich, dass Graphenoxid als Wachstumsverstärker von Säugetierzellen wirkt.

Inhalative Aufnahme

Die inhalative Aufnahme ist eine der sensibelsten in Hinblick auf gesundheitliche Auswirkungen, da Graphen oft als flüchtiges Pulver produziert wird und damit vor allem während der Produktion und während der Einarbeitung in Produkte vom Personal in den Körper aufgenommen werden kann (Fadeel et al., 2018).

Im allgemeinen Kapitel zu humantoxikologischen Auswirkungen wurden bereits die Auswirkungen auf menschliche Lungenzellen, ohne einer explizit definierten Art der Aufnahme, analysiert. Mittal et al. (2016) haben eine *In-vitro*-Toxizitätsstudie an menschlichen Lungenzellen über inhalative Aufnahme durchgeführt. Dabei wurden normale Zellen und Krebszellen beobachtet. Es zeigte sich, dass die Toxizität proportional zur reduzierten lateralen Größe und der erhöhten Dichte von funktionellen Gruppen steht. Damit sind laterale Größe und funktionelle Gruppen sehr wahrscheinlich für das Verhalten von Graphenoxid in Lungenzellen verantwortlich. Die Toxizität war hierbei bei reduziertem Graphenoxid höher als bei unverändertem Graphenoxid. Die höhere Toxizität begründet sich durch einen größeren Effekt auf die zelluläre Lebensfähigkeit, den oxidativen Stress, die Genotoxizität und den Zelltod. Die geringere laterale Abmessung und die scharfen Ecken erleichtern die zelluläre Aufnahme. Bei der Untersuchung konnte außerdem festgestellt werden, dass Graphen in Krebszellen übermäßigen Stress auslöst. Dies eröffnet Möglichkeiten für neue Forschungen in Richtung Krebstherapie.

Derzeit gibt es keine *In-vivo*-Untersuchungen zur inhalativen Aufnahme bei Menschen. Dafür gibt es einige Studien mit Versuchstieren wie Mäusen und Ratten, deren Auswirkungen durch die Exposition von Graphen nahe an jene von Menschen kommen sollen. Daher sind bereits mehrere Studien zur Toxizität von Graphen und Graphenoxid bei Ratten über inhalative Aufnahme vorhanden. Die Ergebnisse sind widersprüchlich, allerdings herrschten bei allen Versuchen unterschiedliche Ausgangsbedingungen, die einen objektiven Vergleich nicht zulassen. So wurden in den Versuchen unterschiedliche Stoffe, Konzentrationen und eine unterschiedliche Aussetzungsdauer angewendet. Unter anderem traten während des Versuchs partikelbeladene Makrophagen und einzelne oder mehrere Mikrogranulomen im Lungengewebe der Ratten auf. Makrophagen sind Schlüsselzellen des angeborenen Immunsystems mit der Aufgabe, exogene und endogene Materialien zu eliminieren. Außerdem wurden entzündliche Veränderungen in der Zytologie und der Enzymaktivität in der bronchialen Flüssigkeit festgestellt. (Ma-Hock et al., 2013). Weitere Veränderungen konnten bei Neutrophilen, Lymphozyten, weißen Blutkörperchen und bei der mittleren korpuskularen Hämoglobinkonzentration festgestellt werden. Diese Veränderungen waren allerdings nur geringfügig. Weiters konnte nachgewiesen werden, dass Graphen von den Ratten im Körper eingelagert wurde (Han et al., 2015).

Ebenfalls gibt es viele Studien zu den Auswirkungen auf Mäuse. Diese wurden ebenso für unterschiedliche Zeiträume verschiedenen Konzentrationen an Graphen und Graphenoxid ausgesetzt. Auch hier inhalierten die Mäuse das Nanomaterial in den Versuchen. Dadurch kam es bei den Versuchstieren zu Entzündungen in der Lunge. Außerdem war das Nanomaterial in der Lunge teilweise persistent (Duch et al., 2011). In einem Versuch von Mao et al. (2016) konnten selbst nach 28 Tagen noch 47 % der ursprünglichen Graphen-Dosis in der Lunge nachgewiesen werden. Vor allem Graphenoxid verursachte im Vergleich zu Graphen dabei schwere Lungenschädigungen (Duch et al., 2011).

Dermale Aufnahme

Die Haut ist die größte Barriere zwischen Körper und Umwelt und damit relevant für mögliche Expositionen von Nanomaterialien. Weiters sollte der mögliche Kontakt von Graphen mit den Augen beachtet werden. Hierbei handelt es sich um empfindliche Organe des Körpers, weshalb eine genauere Betrachtung der Auswirkungen wichtig ist. Bei einem Versuch wurde daher Hasen Graphenoxid in die Augen injiziert. Dies

fürte zu Veränderungen im Aussehen des Augapfels, des intraokularen Drucks, der Sehkraft und der histologischen Fotos. Die Veränderungen waren jedoch nur gering (Yan et al., 2012).

Auf menschliche Hautfibroblastenzellen wirkt sich Graphen zytotoxisch aus. Die aggregierten Lagen erzeugen Reaktive Sauerstoffspezies in den Fibroblastenzellen und assoziieren stark mit der Zelloberfläche. Damit zeigt sich, dass Graphen einen toxischen Einfluss auf suspendierte Erythrozyten und adhärenente menschliche Hautfibroblasten hat. Graphenoxid induzierte dabei eine geringere zytotoxische Wirkung als Graphen. Dies liegt voraussichtlich an der stärker ausgeprägten Tendenz zur Aggregation bei Graphen (Liao et al., 2011).

In einer weiteren Studie wurden die Auswirkungen von Graphenoxid in spontan immortalisierten menschlichen Keratinozyten untersucht. Dabei wurde ein signifikanter zytotoxischer Effekt ausgelöst. Das zytotoxische Potential war hierbei vor allem vom oxidativen Zustand des Graphenoxids abhängig. Außerdem führte Graphenoxid zu einer signifikanten mitochondrialen Dysfunktion nach einer anhaltenden Plasmamembranschädigung. Dies dürfte unter anderem aufgrund einer signifikanten Produktion reaktiver Sauerstoffspezies und einer selektiven Aktivierung von einigen oxidativen Enzymen entstanden sein (Pelin et al., 2017).

Derzeit gibt es kaum *In-vitro*-Studien zur dermalen Exposition von Graphen und seinen Derivaten. Weiters gibt es noch keine *in-vivo* Studien zu den Auswirkungen von Graphen oder Graphenoxid bei einer dermalen Aufnahme in den menschlichen Körper. Auch allgemein liegt es erst eine einzige *in-vivo* Studie mit Graphenoxid bei Lebewesen vor (Faddeel et al., 2018). In der Untersuchung wurde Hühnern Graphenoxid unter die Haut gespritzt und führte dabei zu einer erhöhten Infiltration von Lymphozyten und Makrophagen (Erf et al., 2017).

4.2 Exkurs zur Risikobewertung gemäß REACH

Ab bestimmten Produktionsmengen muss lt. REACH (EU-Chemikalienverordnung) einerseits eine Gefahrenbeurteilung durchgeführt werden und zusätzlich eine Expositionsabschätzung erfolgen. Die zuvor beschriebenen Studien werden für diese Arbeit als Sicherheitsdossiers für die Überprüfung der Zulassung von Graphenoxid am europäischen Markt herangezogen. Dafür ist eine Expositionsanalyse notwendig. Diese kann mittels Modellierung beziehungsweise Materialflussanalyse erfolgen (REACH, 2021).

Auf Basis dieser Erkenntnisse wird eine Stoffflussanalyse von Graphen-haltigen Wasserfiltern durchgeführt. Diese soll Informationen zu den Austragungsmengen von Graphenoxid in die Umwelt liefern. Auf Basis dessen können weitere Schritte zur Risikobewertung gesetzt werden, um die Auswirkungen auf die Umwelt möglichst gering zu halten.

4.3 Stoffflussanalyse für Graphenoxid in Wasserfilter

Um potenzielle Freisetzungspfade von Graphenoxid durch Nutzung in Wasserfiltern in Europa aufzudecken, wurde eine Stoffflussanalyse durchgeführt, die im Folgenden beschrieben wird. Dabei werden die verschiedenen Prozesse innerhalb der Systemgrenzen analysiert und die Stoffflüsse von Graphenoxid sowie von den eingesetzten Materialien angegeben. Der Transferkoeffizient beschreibt, wie sich die eingesetzten Mengen im System aufteilen. Um die Stoffflussanalyse für den Einsatz

von Graphenoxid-haltigen Wasserfiltern in Europa durchzuführen, benötigt es zuerst eine genaue Produktbeschreibung. Anschließend wird das Marktpotential erörtert. Auf Basis dieser Erhebungen kann die Stoffflussanalyse durchgeführt und graphisch dargestellt werden. Daraus lassen sich anschließend Freisetzungspfade und potenzielle Anreicherungen in der Umwelt gut erkennen. Besonderes Augenmerk wird hierbei auf Prozesse während der End-of-Life-Phase gelegt. Die Stoffflussanalyse bezieht sich auf einen Zeitraum von einem Jahr (2015) und wurde für den europäischen Markt durchgeführt.

4.3.1 Produktbeschreibung

Für eine möglichst repräsentative Produktbeschreibung wurden 18 verschiedene im österreichischen Baumarkt erhältliche Wasserfilter verglichen. Zur Veranschaulichung und zum besseren Verständnis wird im Anhang ein Wasserfilter dargestellt. Alle Wasserfilter sind für den privaten Gebrauch bestimmt. Weiters bestehen alle Wasserfilter aus Messing und Kunststoff, mit Ausnahme von einem Wasserfilter, bei dem keine Materialeigenschaften angegeben sind und einem Wasserfilter, bei dem zusätzlich Nylon eingearbeitet ist. Welche Art von Kunststoff eingesetzt wird, ist bei keiner Produktbeschreibung näher definiert. Außerdem gibt es keine Information über die genaue Gewichts- oder Mengenverteilung der unterschiedlichen Materialien. Das Gewicht der einzelnen Wasserfilter schwankt dabei stark. Das geringste Gewicht liegt bei 1,2 kg während das höchste Gewicht bei 12 kg liegt. Das durchschnittliche Gewicht der verglichenen Wasserfilter liegt bei 4,0 kg. Auch die Preisunterschiede sind deutlich. Während der günstigste Wasserfilter bereits für 44,76 € erworben werden kann, kostet der teuerste Wasserfilter 379,00 €. Durchschnittlich liegen die Kosten bei einem Bruttopreis von 226,34 € pro Wasserfilter. Gewicht und Preis schwanken auch bei Wasserfiltern der gleichen Marke aufgrund der unterschiedlichen Anschlussgrößen. Die genauen Produktdetails werden im Anhang dargestellt. Die im Baumarkt erhältlichen Wasserfilter werden in ihrer Materialzusammensetzung nicht näher beschrieben. Auch ihre Nutzungsdauer wird nicht angegeben. Die TU Berlin (2016) geht bei Wasserfiltern mit Membranen von einer Nutzungsdauer von 8 Jahren aus.

In die Wasserfilterinstallation wird eine austauschbare Filtermembran eingesetzt. Diese muss laut Händlerempfehlung alle 6 Monate getauscht werden. Dieser regelmäßige Tausch wird auch in der DIN EN 806-5 so vorgegeben (Bauhaus, 2020a-h). Studien empfehlen einen Tausch nach maximal einem Jahr, da danach die Filterleistung erheblich vermindert ist (Zhang et al., 2020). Zum Vergleich werden 2 Filtermembranen aus unterschiedlichen österreichischen Baumärkten herangezogen. Beide Filtermembranen bestehen aus Kunststoff, in diesen Fällen aus Polyethylen. Ihr Gewicht beträgt zwischen 70 und 80 g. Preislich liegen beide als Beispiel herangezogenen Membrane bei einem Bruttopreis von 29,90 € (Bauhaus, 2020j & Zgonc, 2020). Im Anhang ist eine Filtermembran zur Veranschaulichung bildlich dargestellt.

Für die Stoffflussanalyse wird der Wasserfilter der Firma Medica herangezogen, da diese im EU-Flagship Projekt Graphil teilnehmen und derzeit einen Graphenoxid-haltigen Wasserfilter für den Haushalt entwickeln (Graphene Magazine, 2020). Die Kunststofffiltermembranen bestehen entweder aus dem Kunststoff Polysulfon Medisulfone® UF oder aus Polyethersulfon Versatile™-PES® (Medica, 2020). Zu relevanten Membranverfahren für die Wasseraufbereitung zählen unter anderem die Mikrofiltration, die Ultrafiltration, die Nanofiltration, die Umkehrosmose, die Membrandestillation, die Ionenaustauschermembranen und die Vorwärtsosmose

(Boretti et al., 2018). Bei Membranen aus Polysulfon beträgt der Innendurchmesser $250 \pm 20 \mu\text{m}$ und die Wandstärke $50 \pm 10 \mu\text{m}$. Durch die mittlere Porengröße von 5 nm sind die Membranen für die Ultrafiltration geeignet. Die minimale Molekülmasse, welche durch die Membran zu 90 % zurückgehalten wird, liegt bei 15 kDa. Die Bakterielle Retention liegt bei über 10^{10} *B. Diminuta* bei einem Flussvolumen von 1 L/min pro cm^2 effektiver Filtrationsfläche. Bei *B. Diminuta* handelt es sich um ein Standard-Bakterium für Untersuchung von Filtermethoden. Die Virus-Retention wird über die Zurückhaltung des Standard-Bakteriophagen PhiX174 gemessen. Diese liegt bei über 10^8 PhiX174 bei einem Flussvolumen von 1 L/min pro cm^2 effektiver Filtrationsfläche. Die Endotoxin-Retention liegt bei über 10^5 EU/ml. Dabei wird die Menge der Zurückhaltung von Zerfallsprodukten gramnegativer Bakterien, Endotoxine, pro ml gemessen. Bei Membranen aus Polyethersulfon beträgt der Innendurchmesser $300 \pm 20 \mu\text{m}$ und die Wandstärke $85 \pm 10 \mu\text{m}$. Die mittlere Porengröße von $0,15 \mu\text{m}$ ermöglicht eine Mikrofiltration. Die minimale Molekülmasse, welche durch die Membran zu 90 % zurückgehalten wird, liegt bei über 1.000 kDa. Die Bakterielle Retention liegt bei über 10^9 *B. Diminuta* bei einem Flussvolumen von 1 L/min pro cm^2 effektiver Filtrationsfläche (Medica, 2020). Außerdem enthält die Membran Graphenoxid. Der Anteil an Graphenoxid sollte idealerweise 4 g pro Membran betragen, da bei dieser Menge Membranen am effizientesten filtern (Choi, 2020). Bei dieser Menge an Graphenoxid und einem durchschnittlichen Membrangewicht von 75 g beträgt der Gewichtsanteil von Graphenoxid ungefähr 5 %.

4.3.2 Marktpotential

Eine Studie der Europäischen Kommission aus dem Jahr 2015 hat die Meinung der EU-Bevölkerung zum europäischen Trinkwasser analysiert. Die Studie zeigt, dass durchschnittlich 11 % der Befragten die Qualität ihres Leitungswassers für nicht gut empfindet (EK, 2015). In Österreich sind nur rund 2 % der Befragten und in den Ländern Estland, Litauen und den Niederlanden sogar 0 % der Befragten nicht mit der Qualität des Trinkwassers zufrieden. Anders ist dies in den Ländern Malta, Irland, Luxemburg und Bulgarien. In Irland sind es 73 %, in Bulgarien 42 %, in Malta 25 % und in Luxemburg immer noch 18 % der Befragten, die mit der Qualität unzufrieden sind. Die Gründe, wieso die Trinkwasserqualität für nicht gut empfunden wird sind hohe Werte an Aluminium, Chlor, Calcium und anderen Chemikalien. Weiters wurden ein hoher Kalkgehalt, schlechter Geschmack und sichtbare Trübungen und Verschmutzungen im Leitungswasser bemängelt. Besonders schlecht wird der allgemeine Zustand der EU-weiten Trinkwasserqualität eingeschätzt. Nur 19 % der Befragten schätzen die Qualität europaweit als gut ein. Ein Großteil der Befragten forderte eine Ausweitung der Kontrollparameter. Auch die Anzahl an Personen, die ihr Wasser vor dem Trinken immer filtern, schwankt stark zwischen den einzelnen Ländern. Im Durchschnitt filtern 11 % der Befragten das Wasser bevor sie es trinken. Besonders hoch sind die Werte in Malta mit 50 %, in Irland mit 37 % und in Luxemburg mit 20 %. Trotz hoher Unzufriedenheit mit der Wasserqualität in Bulgarien filtern nur 11 % der Befragten das Wasser vor dem Trinken (Ecorys SEE, 2015). Die genauen Ergebnisse der Studie je Mitgliedsstaat sind in Tabelle 1 dargestellt.

Bei der Studie muss angemerkt werden, dass die Anzahl der Studienteilnehmer im Verhältnis zu ihrem Anteil an der EU-Bevölkerung ungleich verteilt ist. So ist die Teilnahme von Personen aus den Ländern Deutschland, Österreich, Portugal und Frankreich überproportional hoch. Im Gegensatz dazu sind Länder wie Polen, Italien, Rumänien, Kroatien und Malta unterrepräsentiert. Dies führt zu einer Verzerrung der

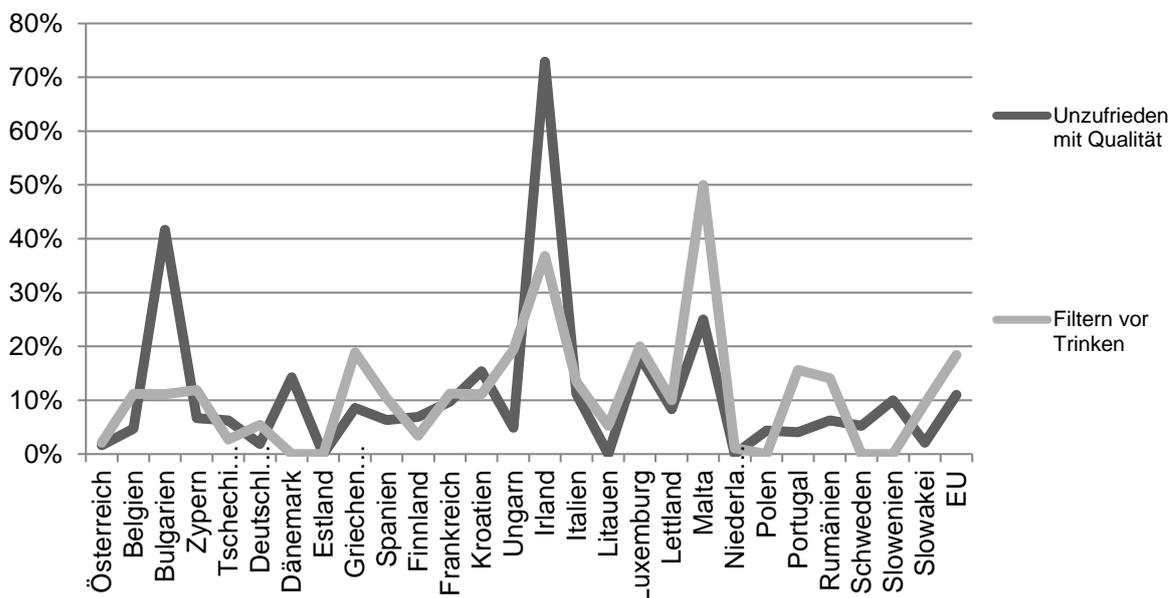
Studienergebnisse (Ecorys SEE, 2015). Außerdem wird für die Berechnung des Mittelwerts die Größe der jeweiligen Länder nicht herangezogen.

Tabelle 1 Befragungsergebnisse zur Unzufriedenheit mit der Qualität und dem Filterverhalten vor dem Trinken von Leitungswasser in der EU im Jahr 2015 (Eigene Darstellung nach Ecorys SEE, 2015)

Mitgliedsstaat	Unzufrieden mit Qualität	Filtern vor Trinken	Mitgliedsstaat	Unzufrieden mit Qualität	Filtern vor Trinken
Österreich	1,65%	2,12%	Irland	72,90%	36,81%
Belgien	4,73%	11,18%	Italien	11,21%	13,41%
Bulgarien	41,67%	11,11%	Litauen	0,00%	5,26%
Zypern	6,67%	11,90%	Luxemburg	18,18%	20,00%
Tschechien	6,25%	2,70%	Lettland	8,33%	10,00%
Deutschland	1,86%	5,44%	Malta	25,00%	50,00%
Dänemark	14,29%	0%	Niederlande	0%	1,09%
Estland	0%	0%	Polen	4,35%	0%
Griechenland	8,57%	18,87%	Portugal	4,04%	15,62%
Spanien	6,30%	10,42%	Rumänien	6,25%	14,10%
Finnland	6,94%	3,39%	Schweden	5,26%	0%
Frankreich	9,73%	11,23%	Slowenien	10,00%	0%
Kroatien	15,38%	11,11%	Slowakei	2,13%	9,38%
Ungarn	4,88%	19,35%	EU	10,98%	10,91%

In Tabelle 2 werden die Daten zur Zufriedenheit mit der Qualität und zum Trinkverhalten gegenübergestellt. Dabei zeigt sich, dass es in den meisten Ländern einen Zusammenhang zwischen den beiden Werten gibt. In einzelnen Ländern wie Bulgarien, Irland und Malta sind die Antworten jedoch voneinander abweichend. Demnach kann nicht geschlussfolgert werden, dass alle Personen, die mit der Qualität des Wassers unzufrieden sind, dieses auch filtern. Die Gründe dafür können vielfältig sein. Möglich wären zum Beispiel zu hohe Filterkosten, kein Zugang zu Wissen über Vorhandene Filtermöglichkeiten, erhöhter Aufwand oder fehlendes Vertrauen in die Filtertechnik. Im EU-Durchschnitt ist die Anzahl an Personen, die ihr Leitungswasser filtern, bevor sie es trinken knapp niedriger als die Anzahl der Personen, die mit der Qualität unzufrieden ist. Innerhalb der einzelnen Länder gibt es jedoch große Unterschiede im Verhältnis der Personen, die mit der Qualität des Wassers unzufrieden sind oder ihr Wasser filtern. Das bedeutet einerseits, dass in manchen Ländern ein Teil der Befragten das Leitungswasser filtern, bevor sie es trinken, obwohl sie mit der Qualität schon davor zufrieden waren. Andererseits ist ein Teil der Befragten nicht mit der Qualität zufrieden und filtert das Wasser dennoch nicht.

Tabelle 2 Umfrage zu Zufriedenheit und Trinkverhalten von Leitungswasser in der EU im Jahr 2015
(Eigene Darstellung, Daten von Ecorys SEE, 2015)



Für das Marktpotential wird angenommen, dass es sich bei den rund **11 %** der Befragten, die mit der Qualität des Wassers nicht zufrieden sind, um das **minimal zu erwartende Marktpotential** handelt. Das entspricht bei einer Bevölkerung von 508,2 Millionen Personen innerhalb der EU im Jahr 2015 (Eurostat, 2021a) rund 55,8 Millionen Personen. Da sie mit dem Leitungswasser derzeit nicht zufrieden sind, kann erwartet werden, dass sie Interesse an einer Verbesserung der Qualität haben. Für das maximal zu erwartende Marktpotential wird für diese Arbeit die Summe der Befragten herangezogen, die mit dem Wasser unzufrieden sind und die das Wasser vor dem Trinken filtern. Dies ergibt ein **maximal zu erwartendes Marktpotential** von rund **22 %**. Dies entspricht in der EU rund 111 Millionen Personen. Da ein Teil dieser Personen ihr Leitungswasser bereits filtern, wird erwartet, dass sie in Zukunft weiterhin Interesse an einem effizienten Graphen-haltigen Wasserfilter haben. Es wird von einer Marktdurchdringung von 100% ausgegangen. Dabei wird außer Acht gelassen, dass bei einem bereits vorhandenen funktionierenden Wasserfilter möglicherweise kein neuer, Graphen-haltiger Wasserfilter gekauft wird. Außerdem kann es durch diese Aufsummierung zu einer Mehrfachberechnung von Befragten kommen. Es wird dennoch die Summe herangezogen, da das ungleiche Verhältnis der Ergebnisse innerhalb eines Landes eine Summierung für eine maximale Annahme vertretbar machen.

Bei dem genannten Rahmen für das Marktpotential handelt es sich lediglich um begründete Annahmen. Um ein genaueres Marktpotential für Haushaltswasserfilter benennen zu können, müssen detailliertere Studien zum Bedarf erhoben werden. Da der Wasserfilter nicht pro Person, sondern vom gesamten Haushalt genutzt wird, muss das zu erwartende Marktpotential auf die Haushalte umgerechnet werden. Allerdings ist hierbei ebenfalls möglich, dass ein Teil der Befragten in einem gemeinsamen Haushalt lebt und es durch die Umrechnung auf den Wasserfilterbedarf für Haushalte zu Überschneidungen bzw. Mehrfachberechnungen

kommen kann. Die durchschnittliche Haushaltsgröße liegt im EU-Durchschnitt für das Jahr 2015 bei 2,3 Personen (Eurostat, 2021c). Für das minimale Marktpotential werden die rund 11 % der Befragten, die mit der Qualität des Leitungswassers unzufrieden sind, herangezogen. Auf die durchschnittliche EU-Haushaltsgröße umgerechnet ergibt dies 24.260.601 Haushalte und damit ein **minimal zu erwartendes Marktpotential** von rund **24,3 Millionen Wasserfiltern**. Das maximale Marktpotential wird mit 18,42 % der Befragten, die bereits jetzt filtern, berechnet. Dies ergibt auf die durchschnittliche EU-Haushaltsgröße umgerechnet 48.366.536 Haushalte und damit ein **maximal zu erwartendes Marktpotential** von **48,4 Millionen Wasserfiltern**. Diese Werte sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3 Überblick minimales und maximales Marktpotential für Wasserfilter (Eigene Darstellung)

	Minimales Marktpotential	Maximales Marktpotential
Personen [%]	10,98	21,89
Personenanzahl	55.799.383	111.243.032
Haushaltsanzahl	24.260.601	48.366.536

Das zu erwartende Markt ergibt pro Jahr einen potenziellen Materialfluss an Bestandteilen des Wasserfilters und an Filtermembranen mit darin enthaltenem Graphen. Die Werte zur Berechnung sind jeweils in Tabelle 4 und Tabelle 5 dargestellt. Die Berechnung erfolgt anhand folgender Formel:

$$\text{Stoffflussmenge [kg]} = \text{Anzahl [Stück]} \times \text{Gewicht [kg]} \times \text{Häufigkeit}$$

Bei dem minimal zu erwartenden Marktpotential beträgt die Materialflussmenge an Wasserfiltern rund 12.130 Tonnen. Bei den Filtermembranen beträgt die Menge rund 3.639 Tonnen. Dies ergibt eine Summe von rund 15.770 Tonnen. Das Gewicht an Graphenoxid in der Membran der Filtermembranen beträgt unter Annahme eines Stoffgehalts von 0,001 Massen-% in der Filtermembran mindestens 194 Tonnen.

Tabelle 4 Minimal zu erwartendes Marktpotential für Wasserfilter in der EU für das Jahr 2015 (Eigene Darstellung)

	Anzahl [Stück]	Gewicht [kg pro Stück]	Nutzungsdauer [Jahre]	Häufigkeit	Mindestmenge [kg]
Wasserfilter	24.260.601	4,0	8,0	0,125	12.130.301
Filtermembran	24.260.601	0,075	0,5	2	3.639.090
Summe					15.769.391
Graphenoxid	24.260.601	0,004	0,5	2	194.085

Das maximal zu erwartende Marktpotential hat eine Materialflussmenge an Wasserfiltern von rund 24.183 Tonnen für das Jahr 2015. Die Menge der Filtermembranen beträgt rund 7.255 Tonnen. Dies ergibt eine Summe von rund 31.438 Tonnen. Das maximale Gewicht an Graphenoxid in den Filtermembranen

beträgt somit 386 Tonnen. Daraus ergibt sich ein Materialfluss von 194 t bis 386 t Graphenoxid für das Jahr 2015 in der EU.

Tabelle 5 Maximal zu erwartendes Marktpotential für Wasserfilter in der EU für das Jahr 2015 (Eigene Darstellung)

	Anzahl [Stück]	Gewicht [kg pro Stück]	Nutzungsdauer [Jahre]	Häufigkeit	Maximalmenge [kg]
Wasserfilter	48.366.536	4,0	8,0	0,125	24.183.268
Filtermembran	48.366.536	0,075	0,5	2	7.254.980
Summe					31.438.248
Graphenoxid	48.366.536	0,004	0,5	2	386.932

Die Stoffflüsse, die sich daraus ergeben, sind in der nachfolgenden Tabelle 6 dargestellt. Dabei werden die Freisetzungen für ein minimales Marktpotential von 194.085 kg Graphenoxid und für ein maximales Marktpotential von 386.932 kg Graphenoxid gegenübergestellt. Die hierfür herangezogenen Annahmen zu den Stoffmengen werden in späteren Kapiteln diskutiert.

Tabelle 6 Berechnete Stoffströme an Graphenoxid („Stoffebene“) in Wasserfiltern und Zusammenfassung der Transferkoeffizienten je Prozess (Eigene Berechnungen)

Prozess	Stofffluss	Minimales Markt- potential [t]	Maximales Markt- potential [t]	Transfer- koeffizient [%]
Basiswert		194,09	386,93	
Produktion	Prozesswasser	3,43	6,83	1,76%
	Luft	1,71	3,41	0,88%
	Nutzung	188,95	376,69	97,35%
Nutzung	Rücknahmesystem	47,24	94,17	24,34%
	Sammlung gem. Siedlungsabfälle	141,71	282,51	73,01%
Rücknahmesystem	Recycling	46,02	91,75	23,71%
	Prozesswasser	0,81	1,61	0,42%
	Luft	0,40	0,81	0,21%
Sammlung gem. Siedlungsabfälle	Thermische Behandlung	70,86	141,26	36,51%
	Deponie	70,86	141,26	36,51%
Thermische Behandlung	Deponie	5,71	11,38	2,94%
	Luft	1,14	2,28	0,59%
	Umwandlung	65,35	130,28	33,67%
Abwasser	aus Produktion	3,43	6,83	1,76%
	Aus Rücknahmesystem	0,81	1,61	0,42%
Abwasserbehandlung	Wasser	0,70	1,40	0,36%
	Klärschlamm	3,53	7,04	1,82%
Klärschlamm	anerobe Behandlung	0,42	0,84	0,22%
	Boden	0,99	1,97	0,51%
	Kompostierung	0,53	1,06	0,27%
	Deponie	0,25	0,49	0,13%
	thermische Behandlung	1,34	2,67	0,69%
Deponie	aus Sammlung gem. Siedlungsabfälle	70,86	141,26	36,51%
	aus thermischer Behandlung	5,71	11,38	2,94%
	aus Klärschlammbehandlung	0,25	0,49	0,13%
Senken	Luft	3,26	6,50	1,68%
	Wasser	0,70	1,40	0,36%
	Boden	1,94	3,87	1,00%
	Deponie	76,81	153,13	39,58%

4.3.3 Darstellung Stoffflussanalyse anhand Graphenoxid-haltiger Wasserfilter

Während der verschiedenen Produktlebensphasen von Graphenoxid-haltigen Wasserfiltern kann es zu potenziellen Freisetzungen in die Umwelt kommen. Derzeit liegen keine veröffentlichten Studien vor, die sich mit diesen Freisetzungen beschäftigen. Mögliche Expositionspfade von Graphenoxid in Wasserfiltern werden in den folgenden Abbildungen als vereinfachte Stoffflussanalyse dargestellt. Dabei wird in Abbildung 6 die prozentuelle Verteilung des Stoffflusses dargestellt. In Abbildung 7 wird die Verteilung bei einem minimalen Marktpotential und in Abbildung 8 bei einem maximalen Marktpotential für 2015 in der EU in Tonnen angegeben. Die Systemgrenze schließt die Produktions-, Nutzungs- und Entsorgungsphase ein. Als Basis wurde, wie bereits oben erwähnt, eine Stoffflussanalyse von Caballero-Guzman und Nowack (2017) herangezogen. Darin wird ein möglicher Expositionspfad von Kohlenstoffnanoröhren aus polymeren Autoteilen beschrieben. Die Werte zu den Freisetzungen wurden großteils aus der vorhandenen erwähnten Literatur übernommen. Dennoch wurde die Stoffflussanalyse nach den gegenständlichen Forschungsfragen umkonstruiert und auch einzelne Daten wurden durch andere Literaturwerte ersetzt bzw. ergänzt. Für die Berechnungen wird von einem Basiswert abhängig vom Marktpotential in der EU für das Jahr 2015 ausgegangen. Bei einem minimal zu erwartenden Marktpotential von rund 24 Millionen Stück Wasserfilter fallen 194 t Graphenoxid an. Bei einem maximal zu erwartenden Marktpotential von 48 Millionen Stück fallen 387 t an.

Bei der Produktion kommt es zu einer Freisetzung von Graphenoxid in die Luft. Weiters gelangt über das Prozesswasser verschmutztes Wasser in die Abwasserbehandlung. Das verbleibende Graphenoxid wird in die Filtermembran eingearbeitet. Nach der Produktion befinden sich die Graphen-haltigen Wasserfilter in europäischen Haushalten in der Nutzungsphase. Während der Nutzung kommt es zu keiner Freisetzung von Graphenoxid in das gefilterte Wasser, das Graphenoxid verbleibt zur Gänze in der Filtermembran und wird weder abgebaut noch verändert (Han et al., 2013).

Nach einer Lebensdauer von 6 Monaten bei den Filtermembranen und einer Lebensdauer von 8 Jahren beim Gehäuse des Wasserfilters werden diese zu Abfall. Der Wasserfilter sowie die Filtermembran fallen in der Entsorgungsphase als fester Abfall an und werden der Sammlung von gemischten Siedlungsabfällen zugeführt. Die anschließende Abfallbehandlung unterscheidet sich je nach EU-Mitgliedsland. Im Jahr 2015 wurden rund 26 % der Siedlungsabfälle direkt deponiert. Im gleichen Bezugsjahr wurden rund 27 % der gemischten Siedlungsabfälle der thermischen Verwertung zugeführt (Eurostat, 2021b). 2017 wurden 46 % der anfallenden Siedlungsabfälle recycelt oder kompostiert (Europäisches Parlament, 2020b). Dabei handelt es sich jedoch um den gesamten Siedlungsabfall, also auch um Altstoffe wie Glas und Papier, welche zu einem höheren Anteil als gemischter Siedlungsabfall recycelt und kompostiert werden. Daher wird für die Stoffflussanalyse die Verteilung zwischen thermischer Verwertung und Deponierung von Caballero-Guzman und Nowack (2018) herangezogen.

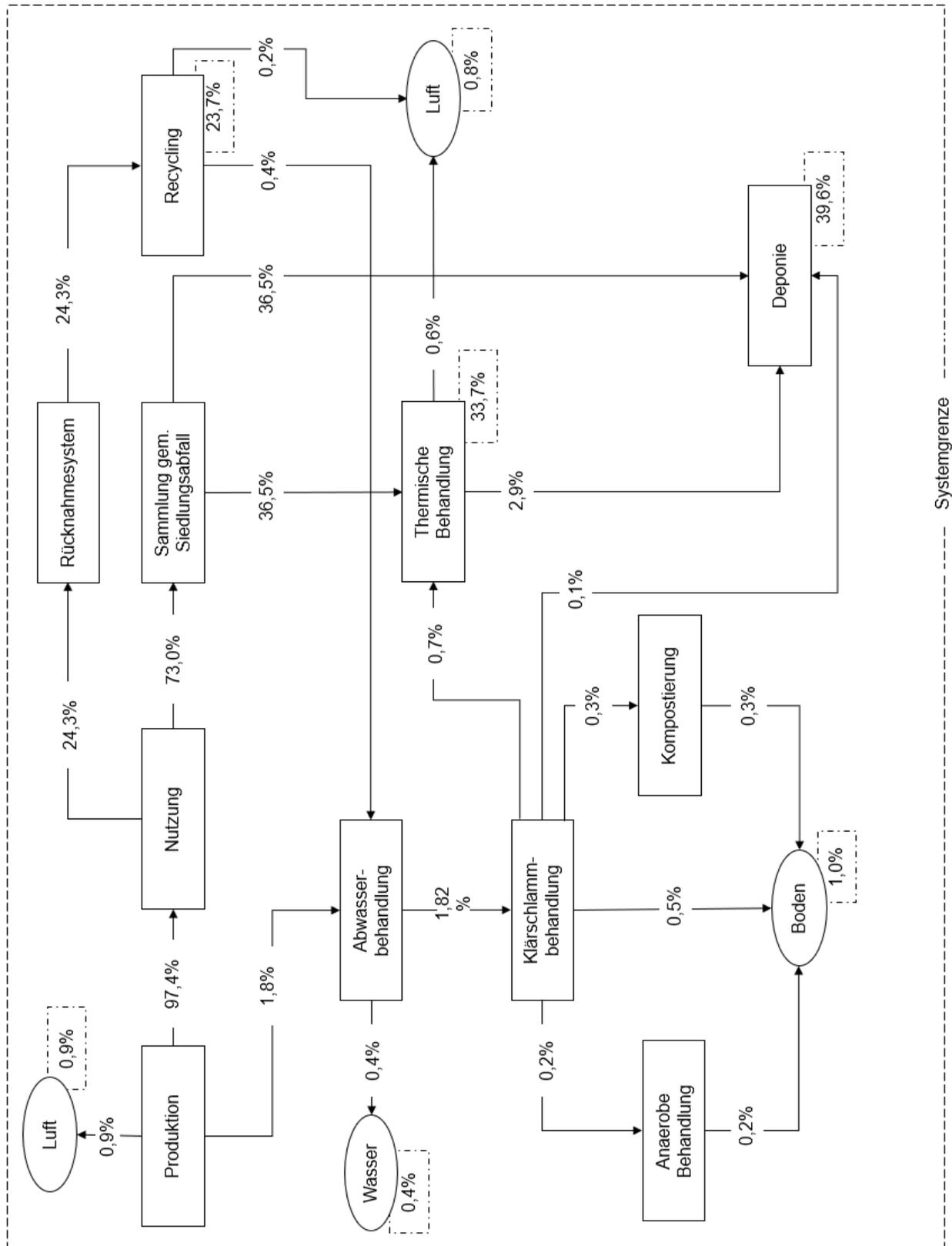


Abb. 6 Möglicher Expositions-pfad von Graphenoxid in Wasserfiltern in der Europäischen Union für das Jahr 2015 in prozentueller Verteilung. Strichlierte Felder stellen Senken dar. (Eigene Darstellung)

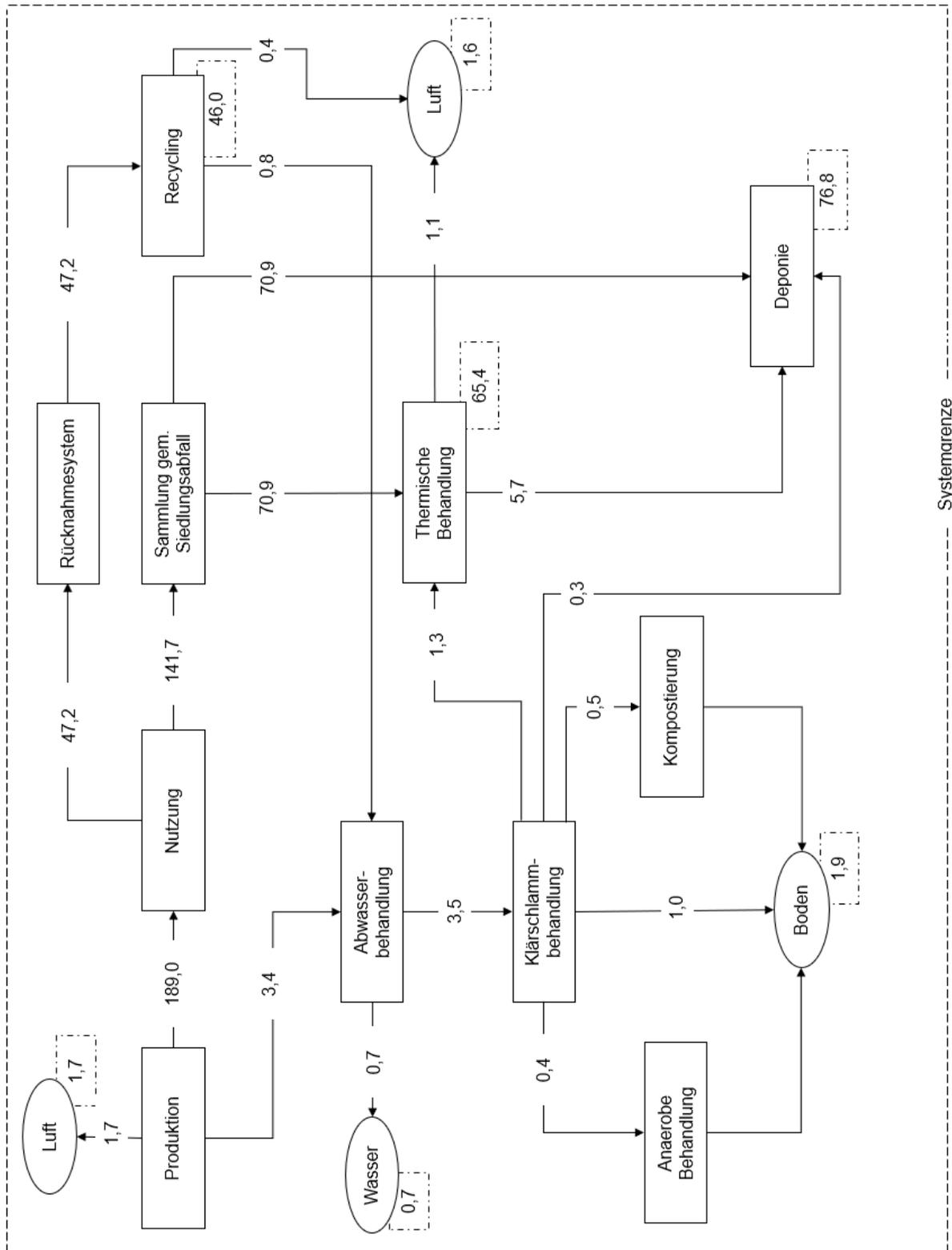


Abb. 7 Möglicher Expositionspfad von Graphenoxid in Wasserfiltern in der Europäischen Union für das Jahr 2015 in Tonnen unter Annahme eines minimalen Marktpotential. Strichlierte Felder stellen Senken dar. (Eigene Darstellung)

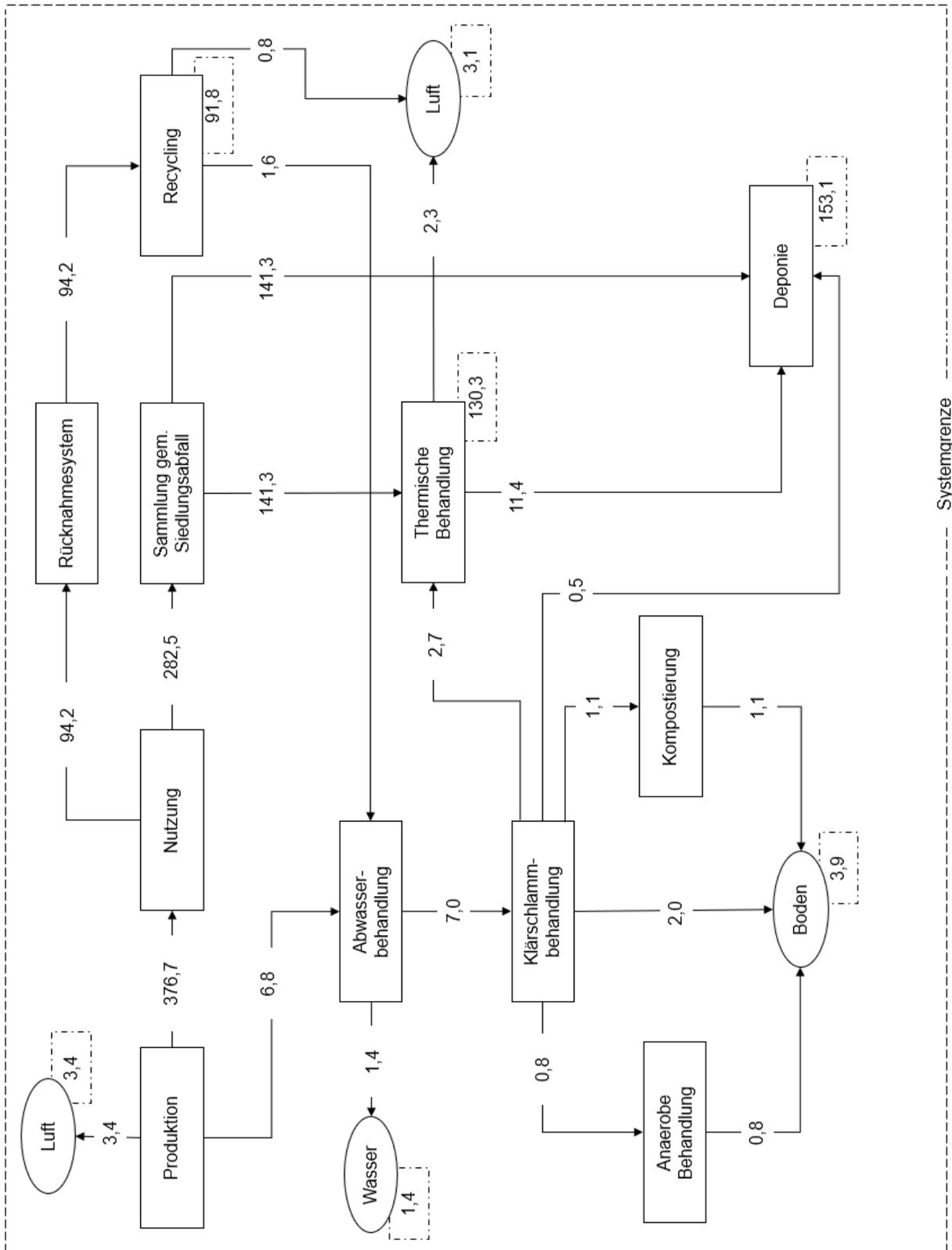


Abb. 8 Möglicher Expositionspfad von Graphenoxid in Wasserfiltern in der Europäischen Union für das Jahr 2015 in Tonnen unter Annahme eines maximalen Marktpotential. Strichlierte Felder stellen Senken dar. (Eigene Darstellung)

Aus dem gemischten Siedlungsabfall erfolgt keine Aussortierung von Wasserfiltermembranen. Eine alternative Abfallsammlung läuft über Rücknahmesysteme. Hier werden Wasserfiltermembranen getrennt gesammelt und anschließend der enthaltene Kunststoff recycelt. Dabei könnte auch das enthaltene Graphenoxid verwertet werden und zurück in den Produktionsprozess einfließen. Als Annäherung wird die Rückgabequote Batterien und Mehrwegflaschen herangezogen, da diese gut dokumentiert sind. Bei Batterien gibt es im Gegensatz zu Filtermembranen eine Verpflichtung zur Rückgabe. Dennoch betrug die Rückgabequote von Batterien in Deutschland im Jahr 2019 nur 48 % (Verbraucherzentrale, 2019). Als Vergleich dazu haben Getränkedosen mit Pfand eine Rückgabequote in Deutschland von 98 %. Ohne Pfand belief sie sich auf nur 25 % (Welt, 2017). Somit wäre die Einführung eines Pfandsystems für Wasserfiltermembranen aus abfallwirtschaftlicher Sicht auf jeden Fall empfehlenswert. Die diversen Voraussetzungen der unterschiedlichen Konsumgüter ermöglichen nur eine grobe Abschätzung über die Rückgabewahrscheinlichkeit von Filtermembranen. Als Annäherung wird von einem niedrigen Rückgabepotential ausgegangen. Dafür wird die Rückgabequote von 25 % für Getränkedosen ohne Pfand herangezogen. Für die Recyclingprozesse werden auf Basis der vorliegenden Recyclingtechnologien die gleichen Freisetzungspfade wie bei der Produktion angenommen. Dadurch kommt es zu einer Freisetzung von Graphenoxid in die Luft sowie über das Prozesswasser in die Abwasserbehandlung.

Gemischte Siedlungsabfälle werden zu einem Teil in der Verbrennungsanlage behandelt. Während dem Verbrennungsprozess kann Graphenoxid in die Luft gelangen. Weiters fällt durch den thermischen Verwertungsprozess Schlacke an. Diese wird auf Deponien, in Österreich handelt es sich beispielsweise um Reststoffdeponien, abgelagert. Die bei der Rauchgasreinigung anfallenden Filteraschen und Rauchgasreinigungsrückstände werden ebenfalls deponiert, in Österreich Untertage. Das während des Verbrennungsprozesses anfallende Abwasser wird in die Kläranlage geleitet (Möller et al., 2013). Da keine Literatur zu Freisetzungen in das Prozesswasser der thermischen Behandlung vorliegt, wird dies für diese Arbeit als so gegeben angenommen.

Durch direkte Ablagerungen kommt Graphenoxid auf die Deponie. Dort verbleibt es und nimmt an Abbauprozessen teil. Außerdem wird Graphenoxid im Laufe der Zeit umgewandelt und abgebaut. Da es sich bei Deponien um Senken handelt wird von keiner weiteren Freisetzung ausgegangen.

Durch das in die Kläranlage geleitete Abwasser von Produktion und Recycling gelangt Graphenoxid in den Klärschlamm. Dort angekommen, wird das Abwasser behandelt. Das gereinigte Wasser wird anschließend in Oberflächengewässer geleitet. Rückstände von Graphenoxid im geklärten Wasser gelangen damit über den Abfluss in die Umwelt. Die weitere Behandlung des anfallenden Klärschlammes ist innerhalb der EU regional sehr unterschiedlich. Der Klärschlamm kann anschließend kompostiert oder anaerob behandelt werden und danach zur Düngung auf landwirtschaftliche Flächen ausgetragen werden. Auch ein direkter Austrag ist möglich. Durch diese Maßnahme gelangt das Graphenoxid in den Boden. Im Jahr 2015 wurden in der EU 28 % des Klärschlammes direkt auf landwirtschaftliche Flächen ausgetragen. 15 % des Klärschlammes wurden davor kompostiert. 12 % des Klärschlammes wurde anderweitig behandelt, beispielsweise anaerob. Alternativ kann der Klärschlamm in der Verbrennungsanlage behandelt werden. Dies macht EU-weit mit 38 % im Jahr 2015 den größten Anteil aus und wird in den nächsten

Jahren noch weiter steigen (Gutjahr & Müller-Schaper, 2018). In Österreich lag sie im Jahr 2019 mit rund 55 % sogar noch höher (BAWP, 2019). Eine andere Möglichkeit ist die Deponierung von unbehandeltem Klärschlamm. Dies wird aufgrund der Deponie-Direktive 1999/31/EC der EU jedoch immer seltener durchgeführt. Die österreichische Deponieverordnung gibt das Verbot der Deponierung von biologisch abbaubaren organischen Abfällen vor. Bei einigen Deponietypen liegt der Grenzwert bei unter 5 % Trockenmasse TOC (DVO 2008). Im Jahr 2015 wurden im EU-Durchschnitt dennoch 7 % des Klärschlammes deponiert. Hier gibt es allerdings große regionale Unterschiede, denn in einigen Ländern werden immer noch große Mengen an Klärschlamm deponiert. In Spanien beispielsweise 10 % und in Griechenland rund 35 % des anfallenden Klärschlammes (Gutjahr & Müller-Schaper, 2018).

Durch Produktion, Recycling und Abfallbehandlung kann es somit zu Freisetzungen in Luft, Wasser und Boden kommen. In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die einzelnen Schritte näher erläutert und die Annahmen mit Studien unterlegt.

4.3.4 Produktionsphase

Zu den Freisetzungsraten bei der Herstellung von Graphen-haltigen Wasserfiltern liegt keine passende Literatur vor. Andere Studien zu den Freisetzungen von technischem Nanomaterial während der Produktion gehen von unterschiedlichen Raten aus. So schwanken die Freisetzungen bei Song et al. (2017) zwischen 0,1 % und 2 %. Der Anteil an der gesamten Freisetzungsmenge während des Lebenszyklus wird für 2020 bei technischem Nanomaterial auf 10 % geschätzt. Dies ist eine Verringerung zu den letzten Jahren. Der Grund dafür ist, dass mittlerweile viele Produkte mit technischem Nanomaterial in die Entsorgung gelangt sind und der Anteil der Freisetzung in dieser Phase damit stark gestiegen ist (Song et al., 2017). Gottschalk und Nowack (2011) haben die Worst Case Szenarien für die Freisetzungen von technischem Nanomaterial während Produktion und Herstellung zusammengefasst. Dabei ergibt sich eine Freisetzung von insgesamt 7,5 % in die Luft und 8 % in den natürlichen Wasserkreislauf. Für diese Arbeit werden die Annahmen von Caballero-Guzman und Nowack (2018) übernommen. Diese gehen während der Produktion von Kohlenstoffnanoröhren von einer Freisetzung von 0,88 % in die Luft aus. Dies wurde als Basis für die Produktion von Filtermembranen übernommen. Somit gelangen 2015 bei der Annahme eines minimalen Marktpotential 1,7 t Graphenoxid EU-weit in die Luft. Bei einem maximalen Marktpotential werden 3,4 t Graphenoxid in die Luft ausgestoßen. Beachtet werden muss, dass durch die von Fabriken ausgehende lokal hohe Freisetzung von technischem Nanomaterial auch die Umwelt in deren Umkreis stärker belastet ist (Walser, 2013). Über das Prozesswasser wird Graphenoxid in die Abwasserbehandlung geleitet. Dies entspricht einer jährlichen Menge von 3,4 t Graphenoxid für das Bezugsjahr 2015 bei einem minimalen Marktpotential. Bei der Annahme eines maximalen Marktpotentials werden 6,8 t Graphenoxid in die Abwasserbehandlung geleitet.

4.3.5 Nutzungsphase

Graphenoxid ist nicht wasserlöslich (Yeh et al., 2015). Weiters liegt keine Literatur, die ein Ausschwemmen von Graphenoxid während der Nutzung als Wasserfilter belegt, vor. Es wird somit angenommen, dass es während der Nutzungsphase zu keiner Freisetzung von Graphenoxid kommt. Damit wird von einem Freisetzungskoeffizient von 0 ausgegangen. Das Hauptaugenmerk der

Freisetzungspfade liegt damit auf der Entsorgungsphase, da das Graphenoxid selbst nach einer Nutzung noch in der Filtermembran vorhanden ist.

4.3.6 Entsorgungsphase

Filtermembranen sowie der Wasserfilter selbst fallen als fester Abfall an. Die Filtermembranen werden über den gemischten Siedlungsabfall gesammelt. Die Wasserfilter hingegen müssen aufgrund ihrer Größe getrennt entsorgt werden (Stadt Wien – MA 48, 2019). An den Sammelstellen wird der Wasserfilter zerkleinert und das Metall vom Kunststoff getrennt. Das Metall wird anschließend recycelt. Dies erfolgt einerseits in Anlagen zur Erzeugung von Eisen und Stahl oder in Anlagen zur Erzeugung von Nichteisenmetallen und andererseits in Gießereien. Kunststoff wird in Österreich zu einem Großteil, rund 72 %, thermisch behandelt. 26 % werden stofflich verwertet und nur 2 % werden deponiert. Bei sortenreinen Kunststoffen liegt die stoffliche Verwertung bei 83 % (BAWP, 2019). Bei einem minimalen Marktpotential fallen damit jährlich rund 12.130 Tonnen Wasserfilter an, dessen Metall im Idealfall anschließend recycelt wird. Bei einem maximalen Marktpotential fallen rund 20.350 Tonnen an Almetallen durch die Entsorgung von Wasserfiltern in der EU an.

Im Folgenden werden die einzelnen Behandlungsmöglichkeiten innerhalb der EU genauer beschrieben. Dabei werden beispielhaft einzelne Wirkungen von Graphenoxid auf im Abfall enthaltene Stoffe vorgestellt. Dies soll einen Einblick auf mögliche Auswirkungen von Graphenoxid im Abfall geben. Die Beispiele sind jedoch nicht vollständig, da dies einerseits den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde und andererseits noch keine vollständigen plausiblen Daten vorliegen.

Recycling

Da gebrauchte Wasserfiltermembranen über den gemischten Siedlungsabfall gesammelt werden, gibt es kaum eine Möglichkeit diese wieder auszusortieren. Durch die anschließende thermische Verwertung beziehungsweise Deponierung steht das Graphenoxid für eine stoffliche Verwertung nicht mehr zu Verfügung. Dennoch hat Graphenoxid Auswirkungen auf abfallwirtschaftliche Prozesse, welche im Folgenden näher beschrieben werden.

Alternativ besteht die Möglichkeit, gebrauchte Wasserfiltermembranen sortenrein zu sammeln. Dies wird bereits von manchen Anbietern angeboten, zum Beispiel vom Unternehmen BRITA GmbH. Deren Filtermembranen enthalten zwar kein Graphenoxid, das Unternehmen wird daher nur beispielhaft herangezogen. Bei BRITA GmbH können gebrauchte Membranen kostenlos an das Unternehmen zurückgeschickt werden. Empfohlen wird dies ab einer Menge von 6 bis 10 Stück. Alternativ wird bei großen Mengen eine Abholung organisiert. Dies ist jedoch für Haushalte aufgrund der großen dafür notwendigen Mindestmengen irrelevant. In manchen europäischen Ländern ist bereits eine Rückgabe direkt beim Handelspartner möglich. Nach der Sammlung werden die Sammelbehälter vom Unternehmen vorsortiert und Fehlwürfe ordnungsgemäß entsorgt. Anschließend werden die sortenreinen Filtermembranen zerkleinert, um sie in ihre Einzelbestandteile zu trennen. Dafür werden diese gewaschen, getrocknet und anschließend über die Windsichtung sortiert. Bei den Filtermembranen des Unternehmens BRITA GmbH ergeben sich daraus die Komponenten Kunststoffgehäuse und Kunststoffvlies, Aktivkohle und Ionenaustauscher (BRITA GmbH, 2021). Bei einer Sammelquote von 25 % für das Recycling und einem minimalen Marktpotential ergeben sich daraus rund 910 Tonnen Membran pro Jahr

in der EU, bei einem maximalen Marktpotential sind es 1.814 Tonnen. Dabei ist beim Recycling von Wasserfiltermembranen zu beachten, dass in der Membran die aus dem Wasser gefilterten Schadstoffe noch enthalten sind.

Im Idealfall kann anschließend das eingesetzte Graphenoxid wiederaufbereitet und wiederverwendet werden. Das dabei mögliche Recyclingpotential kann nur über Erfahrungswerte und Zahlen von anderen Konsumgütern übernommen werden. Dies entspricht einer Menge von 47 t bzw. 94 t Graphenoxid, welche damit zum Recycling zur Verfügung steht. Zum Recycling von Graphenoxid aus Wasserfiltermembranen konnte allerdings keine Literatur gefunden werden. Somit kann keine Recyclingquote von Graphenoxid aus Wasserfiltermembranen angegeben werden. Es bleibt daher weiter unklar, welche absoluten Mengen an Graphenoxid damit zurückgewonnen werden könnten. Als Annäherung gibt es Studien zu Recyclingprozessen von Graphen aus anderen Ausgangsstoffen. Die meisten Daten gibt es zur Gewinnung von Graphenoxid aus Abfall der davor kein Graphen-/oxid enthalten hat. Dazu zählen beispielsweise das Recycling und Upcycling von Kunststoffen und PET-Flaschen sowie von Biomasse zu Graphen. Dazu gibt es bereits mehrere Studien. In den meisten Fällen kann dabei qualitativ hochwertiges Graphen kosteneffektiv hergestellt werden (Berktaş et al., 2020).

Algozeeb et al. (2020) beschäftigen sich mit dem Upcycling von Kunststoffabfall zu Graphen. Dafür wurde Kunststoffabfall mit 5 Gew.-% Industrieruß (Carbon Black) vermischt. Der Industrieruß hatte einen durchschnittlichen Durchmesser von 10 nm, der Kunststoff wurde auf eine Größe von 1 – 2 nm zerkleinert. Das Pulvergemisch wurde anschließend komprimiert und zwischen zwei Kupferelektroden mit Quarzrohren gelegt. Daraufhin wurde für rund 8 Sekunden Wechselstrom angeschlossen. Dabei wird kurzfristige eine Temperatur von rund 2.600°C erreicht mit einer darauffolgenden raschen Abkühlung. Bei diesem Prozess kommt es einerseits zu einem Ausgasen und außerdem zu einer Auflösung der C-C-Bindungen. Somit entsteht Graphen von mittlerer Qualität. Die Qualität kann anschließend durch eine zusätzliche Behandlung mit Strom noch verbessert werden. Dafür ist eine länger andauernde Hitzeperiode bei rund 2.800°C notwendig. Beide Schritte sind nötig, um die gewünschte Qualität zu erreichen. Der Energieaufwand von nur 23 kJ / g Kunststoff für die Herstellung von Graphen ist dabei sehr gering (Algozeeb et al., 2020). Vergleichsweise wird für die Produktion von 1 g Kunststoff rund 39 kJ Energie benötigt (Perugini et al., 2005). Die Umwandlung in Graphen ist eine kosteneffiziente Aufwertung vom ursprünglichen Kunststoff (Algozeeb et al., 2020). Ein ähnliches Verfahren wurde auch von Ruan et al. (2011) erforscht. Hier wurde die Herstellung von Graphen aus Lebensmittel und Insekten untersucht. Diese werden auf einer Kupferfolie in einer Quarzröhre für 10 Minuten auf 1.050°C erhitzt. Dies erfolgt bei geringem Druck und einem Durchfluss von Wasserstoff-Argon-Gas. Weiters gibt es die Möglichkeit der Herstellung von hochwertigen Graphen-Folien aus Kunststoffabfällen. Die Kunststoffabfälle bilden die Basis für das Herstellungsverfahren der chemischen Abscheidung aus der Dampfphase (Cui et al., 2017).

Polyethylen-Terephthalat ist ein thermoplastisches Polyester, welches in unzähligen Konsumprodukten und häufig in Getränkeflaschen eingesetzt wird (El Essawy et al., 2017). Folglich fällt es in großen Mengen als Abfall an. El Essawy et al. (2017) untersuchten die Möglichkeit, Graphen aus PET-Flaschen herzustellen. Dafür wurden die Flaschen zerkleinert und anschließend in einem geschlossenen Elektroofen für eine Stunde bei 800°C erhitzt. Das entstandene Graphen wurde

anschließend weiter zerkleinert. Problematisch bei der Nutzung von PET ist der häufige Einsatz von Farbstoffen. Diese haben negative Auswirkungen auf die Umwelt. Hier dient Graphen gleichzeitig als Absorber für Farbstoffe.

Weiters wird momentan an der Entwicklung einer Graphen-haltigen Biokohle gearbeitet. Das dafür notwendige Graphen kann aus biologischen Abfällen wie Zuckerrohr (Xiao et al., 2017), Kokosnussschalen (Sun et al., 2013) oder Hühnerfedern (Li et al., 2017) hergestellt werden (Fang et al., 2020). Die Herstellung erfolgt mit Hilfe eisenmetallbasierter Katalysatoren (Xiao et al., 2017) durch thermochemische Umwandlungsprozesse. Graphen-haltige Biokohle besitzt viele der positiven Eigenschaften von Graphen. Dazu zählt das die große Oberfläche, das Porenvolumen, thermische Stabilität, funktionelle Oberflächengruppen und katalytische Aktivität. Es ist daher im Vergleich zu herkömmlicher Biokohle vorteilhafter im Einsatz zur Sanierung von organischen und anorganischen Schadstoffen in der Umwelt und im Einsatz als Katalysator (Fang et al., 2020).

Außerdem ist Upcycling von Abfall aus Kohlenstoffen oder Graphit möglich. Das Upcycling wird durch unterschiedliche Verfahren ermöglicht. Graphen kann aus Kohlenstoffabfällen vor allem durch Pyrolyse und durch die Abscheidung aus der Dampfphase mit Zugabe von Additiven und Metallkatalysatoren gewonnen werden. Die Qualität von Graphen, welches durch die Pyrolyse hergestellt wurde, ist jedoch schlecht. Dasselbe gilt für Graphen, das durch das Verfahren der Plasmabehandlung erzeugt wird. Gute Qualität kann hingegen mit der Abscheidung aus der Dampfphase gewonnen werden. Dennoch kommt die Qualität nicht an jene heran, die Graphen durch die Synthese aus gereinigten gasförmigen Ausgangsprodukten erzielt. Allerdings ist das Upcycling aus Abfall eine kostengünstige und nachhaltige Alternative (Kwon et al., 2019). Außerdem ist ein Upcycling von Graphit-Abfällen zu Graphen möglich. Eine Quelle dafür ist unter anderem Graphit aus Batterien. Die Graphit-Abfälle müssen dafür zuerst gereinigt werden. Anschließend kann es als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Graphen herangezogen werden. Dafür eignet sich beispielweise die elektrochemische Exfoliation. Durch dieses Verfahren kann Graphit erfolgreich in Graphen guter Qualität umgewandelt werden. Dies kann in großen Mengen und gleichzeitig wirtschaftlich durchgeführt werden (Ahmed et al., 2018).

All diese Verfahren zeigen, dass ein Recycling von Graphen aus Wasserfiltermembranen technisch möglich ist. Da diese noch nicht angewendet werden, können derzeit keine Freisetzungsraten ermittelt werden. Nowack et al. (2013) gehen davon aus, dass Recyclingprozesse eine Freisetzung von technischem Nanomaterial in die Umwelt bedeuten. Da alle zuvor genannten Verfahren jenen der Produktion ähneln, werden für diese Arbeit die gleichen prozentuellen Freisetzungsraten für Graphenoxid herangenommen. Da die Ausgangsmenge im Recyclingschritt jedoch durch Freisetzungen während der tatsächlichen Produktion bereits geringer ist, ergeben sich auch minimal geringere absolute Freisetzungsmengen. Diese betragen bei einem minimalen Marktpotential in der EU für das Bezugsjahr 2015 rund 0,4 t in die Luft und 0,8 t in das Prozesswasser. Bei einem maximalen Marktpotential werden 0,8 t in die Luft und 1,6 t in das Prozesswasser freigesetzt.

Thermische Behandlung

Die Filtermembranen gelangen über den gemischten Siedlungsabfall in die thermische Behandlung (BAWP, 2019). Mit 36,51 % nach Berechnungen von

Caballero-Guzman und Nowack (2018) für Kohlenstoffnanoröhren gelangen auf Basis dessen 70,9 t bei einem minimalen und 141 t bei einem maximalen Marktpotential in die thermische Behandlung. Was mit dem Nanomaterial in der Verbrennungsanlage passiert, ist nicht vollständig geklärt und die vorhandene Literatur ist teilweise widersprüchlich. Deshalb werden im Anschluss unterschiedliche Studien vorgestellt und schlussendlich eine literaturbasierte Annahme zu der für die Stoffflussanalyse verwendete Freisetzungsrate getroffen.

So gibt es Literatur, die belegt, dass Graphen bei Temperaturen von über 600°C Graphen vollständig in CO und CO₂ umgewandelt wird (Bouillard et al., 2013). Zum Verhalten von Graphenoxid während der thermischen Behandlung liegt keine Literatur von Abfall vor. Ein paar wenige wissenschaftliche Arbeiten beschäftigen sich mit dem Verhalten von Kohlenstoffnanoröhren bei der Verbrennung (Kotsilkov et al., 2018). Dabei zeigen Untersuchungen, dass Kohlenstoffnanoröhren teilweise nicht verbrannt in der Filterasche zurückbleiben. Weiters können sie auch in die Gasphase übergehen und über das Verbrennungsgas austreten (Bouillard et al., 2013). Durch diese unbeabsichtigte Freisetzung von Nanopartikel kann es zu negativen Auswirkungen auf die Umwelt kommen.

Bei der thermischen Verwertung kann technisches Nanomaterial durch Oxidation, Schmelzen oder Verflüchtigung im Feuerraum oder durch Auflösung beziehungsweise Fällung im Wäscher zerstört werden (Schlagenhauf et al., 2012). Das Verhalten ist je nach Material sehr unterschiedlich. Da es derzeit nur wenige Studien zum Verhalten von Graphenoxid in der thermischen Verwertung gibt wird zur Annäherung das Verhalten von Ceroxid-Nanopartikel und Kohlenstoffnanoröhren herangezogen. Kohlenstoffnanoröhren werden in der thermischen Verwertung zu 94 % durch Hitze eliminiert. Der Wäscher mit seinen enthaltenen Säuren hat keine Auswirkungen auf Kohlenstoffnanoröhren, da sie nicht ausreichend miteinander reagieren. Bei der Verfestigung von Flugasche mit Zement herrschen alkalische Bedingungen, hier sind Kohlenstoffnanoröhren ebenfalls stabil (Müller et al., 2013).

Walser et al. (2013) haben in einer Studie das Verhalten von Ceroxid genauer untersucht. Dafür wurden in zwei Versuchen Abfälle mit Ceroxid versetzt und anschließend in einer Großverbrennungsanlage verbrannt. Die Verbrennungsanlage war ausgestattet mit einem Elektrofilter zur Entfernung von Feinpartikeln, einer selektiven nicht-katalytischen Reduktion zur Verringerung der NO_x-Konzentration und einem nassen Rauchgasreinigungssystem zur Entfernung von weiteren Partikeln und korrosiven Gasen. Für den Versuch wurden Proben aus Rauchgas nach dem Elektrofilter, Reingas nach dem Nasswäscher sowie Proben aus Flugasche, Schlacke, Schlackenwasser und aus dem Prozesswasser genommen. Nach der Verbrennung befand sich der Großteil des Ceroxids in festen Verbrennungsrückständen. Im Vergleich zwischen beiden Versuchen wurden durchschnittlich 67 % des ursprünglich vorhandenen Ceroxids in der Schlacke und 32 % in der Flugasche nachgewiesen. Schlacke und Flugasche werden anschließend deponiert (Möller et al., 2013). Im Prozesswasser befand sich durchschnittlich 0,86 % des ursprünglich vorhandenen Ceroxids (Walser et al., 2013). Müller et al. (2013) kommen hier auf ähnliche Ergebnisse. Im Reingas konnten nur noch vernachlässigbar geringe Mengen von 0,0002 % an Ceroxid nachgewiesen werden. Zu beachten ist jedoch die Ablagerung in der Anlage und die dadurch mögliche Inhalation von technischem Nanomaterial während der Anlagenreinigung. Der Anteil an Ceroxid im inhalierbaren Staub betrug 0,04 – 0,27 % in der Anlage.

Kotsilkov et al. (2018) haben in einer anderen Studie die Verbrennung von reinem Polymer ohne Nanomaterial und Polymer mit Graphen und Kohlenstoffnanoröhren untersucht. Dabei wurden drei unterschiedliche Verbrennungstemperaturen verglichen. 30 – 500°C, 30 – 650°C und 30 – 850°C. Die Aufheizungsrate betrug 10°C pro Minute bei Luftatmosphäre. Die Untersuchung erfolgte über eine thermogravimetrische Analyse in Luftatmosphäre. Beim reinen Polymer und einer Temperatur von 500°C blieben nach der Verbrennung 0,3 % Asche vom Ausgangsgewicht zurück. Die Asche enthielt amorphen Kohlenstoff. Bei dem Polymer mit Nanokompositen blieben bei einer Temperatur von 500°C 3,3 % Asche vom Ausgangsgewicht zurück. Die Asche bestand dabei ausschließlich aus nicht verbranntem Graphen und nicht verbrannten Nanokohlenstoffröhren oder deren lose Agglomerate. Bei 650°C waren es 1,5 % Asche vom Ausgangsgewicht. Diese bestand hauptsächlich aus einzelnen Schwebeteilchen, nicht verbranntem Graphen, nicht verbrannten Kohlenstoffnanoröhren mit einem Durchmesser von ungefähr 30 nm beziehungsweise einigen Wenigen im Mikrometerbereich und amorphen Kohlenstoff mit einer Partikelgröße von 10 – 30 nm. Bei Graphen gab es ebenfalls Partikel in diesen beiden Größenbereichen. Bei 850°C war nur noch 0,07 % Asche vom Ausgangsgewicht vorhanden. Dabei befanden sich keine Kohlenstoffnanoröhren mehr in der Asche. Weiterhin in der Asche vorhanden war jedoch Graphen. Es kam hauptsächlich als fragmentiertes Aggregat vor, welches sich mit Rußnanopartikel vermischt hatte.

Weiters wurde von Kotsilkov et al. (2018) die Freisetzung in die Atmosphäre durch die Verbrennung untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass bei allen drei Verbrennungstemperaturen noch große Mengen an einzeln isolierten Schwebeteilchen von Kohlenstoffnanoröhren mit einem Durchmesser von unter 50 nm und einer Länge von unter 1 µm und von Graphen-Partikel mit einer Größe von über 100 nm vorhanden waren. Weiters wurden Schwebeteilchen von losen Fraktalen der beiden Nanomaterialien nachgewiesen. Mikroskopische Aufnahmen der in der Asche vorhandenen Nanomaterialien sind in Abbildung 9 ersichtlich. Die Aufnahmen wurden über eine Transmissionselektronenmikroskopie gemacht. In der ersten Reihe befinden sich Aufnahmen von Kohlenstoffnanoröhren und in der zweiten Reihe Aufnahmen von Graphen. Außerdem gibt es Aufnahmen zu den unterschiedlichen Verbrennungstemperaturen.

Damit kommt es laut dieser Studie bei der thermischen Behandlung von Graphenhaltigen Filtermembranen zu einer Freisetzung von Graphen in die Luft. Auch die weitere Behandlung der Filterasche könnte durch das Vorhandensein von Graphen und Kohlenstoffnanoröhren weitere negative Auswirkungen auf die Umwelt nach sich ziehen. In der Studie konnte jedoch gezeigt werden, dass die Menge an Graphen und Kohlenstoffnanoröhren in der Filterasche bei steigender Verbrennungstemperatur abnimmt. Weiters sind die Ergebnisse von thermischer Stabilität und Freisetzung abhängig von der genauen Art und Zusammensetzung der verwendeten Nanomaterialien und daher nicht allgemein gültig (Kotsilkov et al., 2018).

Das Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (2009) hat ein Weißbuch über Empfehlungen zur thermischen Abfallbehandlung in Österreich herausgegeben. Dabei wird bei der Abfallverbrennung gemäß dem Stand der Technik eine Mindesttemperatur von 850°C bei einer Verweilzeit von 2 Sekunden und guter Durchmischung bei einem systemspezifischen Mindestsauerstoffgehalt empfohlen. Bei dieser Temperatur ist somit von einer Freisetzung von Graphen bei der Abfallverbrennung in die Luft auszugehen.

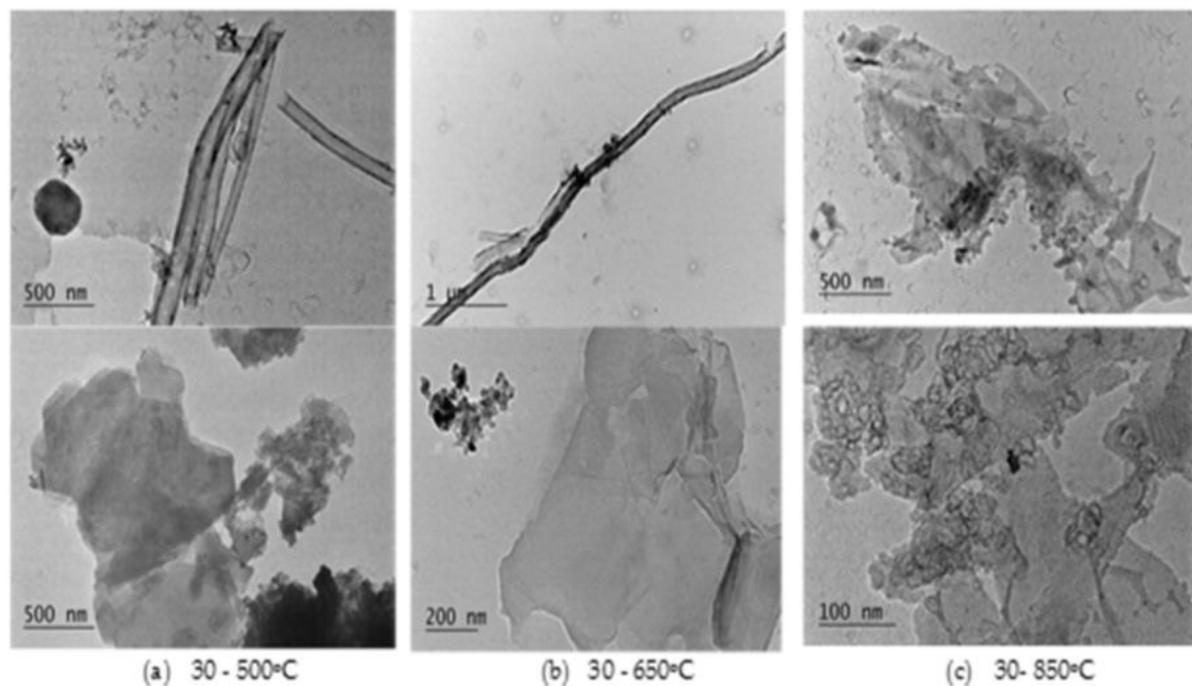


Abb. 9 Transmissionselektronenmikroskopie von Kohlenstoffnanoröhren (obere Reihe) und Graphen (untere Reihe) in der Asche nach einer Verbrennung bei Temperaturen von (a) 500°C, (b) 650°C und (c) 850°C bei Luftatmosphäre (Kotsilkov et al., 2018)

Dabei muss außerdem erwähnt werden, dass Graphen zu einer Temperatursenkung bei der Verbrennung führt. Zhang et al. (2018) haben die Auswirkungen von Graphen-Nanoplättchen auf das Verbrennungsverhalten von Epoxidharz untersucht. Kegelkalorimetertests haben dabei ergeben, dass Graphen-haltige Epoxidharze eine signifikant niedrigere Spitzenwärmefreisetzungsrate im Vergleich zu reinen Epoxidharzen haben. Dabei kam es bei einer Menge von 3 Gew.-% Graphen zu einer Reduzierung der Spitzenwärmefreisetzungsrate um 47 %. Dies liegt einerseits an der reduzierten Permeabilität, welche die Bewegung von flüchtigen Stoffen zur Oberfläche verlangsamt, welche wiederum eine Verbrennung verursachen. Andererseits liegt es an der reduzierten Strahlungsleitfähigkeit, da das Graphen die Bildung einer kontinuierlichen und kompakten Verkohlungsschicht fördert. Diese wiederum senkt die Temperatur und verlangsamt chemische Reaktionen. Graphen-haltige Wasserfilter werden jedoch nicht alleine, sondern gemeinsam mit gemischtem Siedlungsabfall verbrannt. In der Europäischen Union sind im Jahr 2015 rund 2,5 Milliarden Tonnen Abfall angefallen (Eurostat, 2021b). Die vorherigen Berechnungen haben ein EU-weites Aufkommen von Graphen zwischen 194 t und 325,6 t pro Jahr durch festen Abfall ergeben. Damit liegt der Anteil an Graphen im gemischten Siedlungsabfall ohne Berücksichtigung einer Recyclingquote bei rund 0,0000008 – 0,000001 % und ist damit sehr gering. Bei der thermischen Behandlung von festem Abfall entsteht Abwasser, welches über die Kläranlage gereinigt wird. Ein Teil des Klärschlammes, im EU-Durchschnitt 38 % (Gutjahr & Müller-Schaper, 2018), wird anschließend der thermischen Behandlung zugeführt. Damit ist der Mengenanteil von Graphen jedoch weiterhin viel zu niedrig, um eine Auswirkung auf

die Verbrennungstemperatur zu haben. Diese Mengen beziehen sich jedoch nur auf Graphen-haltige Wasserfilter. Im gemischten Siedlungsabfall können sich jedoch auch andere Graphen-haltige Produkte befinden. Dennoch ist bei den zu erwartenden, geringen Mengen nicht mit einer Auswirkung auf die Verbrennungstemperatur zu rechnen.

Caballero-Guzman und Nowack (2018) gehen in ihrer Studie während der thermischen Behandlung von einer Freisetzungsrates der Kohlenstoffnanoröhren von 0,59% in die Luft aus. 2,94 % des in der thermischen Behandlung vorhandenen Graphenoxids werden über Asche und Schlacke deponiert. Dies ergibt bei einem minimalen Marktpotential eine Freisetzung von 1,1 t in der EU für das Bezugsjahr 2015 in die Luft. Bei einem maximalen Marktpotential beträgt die Freisetzung in die Luft 2,3 t. Weiters werden 5,7 t beziehungsweise 11,4 t Graphenoxid über Schlacke und Asche auf die Deponie transferiert.

Deponierung

Mit der Novelle der Richtlinie über Abfalldeponien der Europäischen Gemeinschaften des Rates (1999/31/EC) aus dem Jahr 2018 müssen alle Mitgliedstaaten sicherstellen, dass bis 2035 höchstens 10 Gew.-% des gesamten Siedlungsabfallaufkommens deponiert wird. Im Jahr 2015 werden 24 % des gemischten Siedlungsabfalles in der EU ohne Behandlung deponiert (Gutjahr & Müller-Schaper, 2018). Die EU-Richtlinie über Abfalldeponien gibt vor, dass in Zukunft nur noch behandelte Abfälle deponiert werden dürfen. In Österreich wurde diese Richtlinie mit der Deponieverordnung 2008 (DVO 2008) in nationales Recht umgewandelt. Deponiert werden weiters Verbrennungsrückstände nach der thermischen Behandlung von gemischtem Siedlungsabfall. Außerdem wird in der EU rund 7 % des anfallenden Klärschlammes deponiert (Gutjahr & Müller-Schaper, 2018).

Wang et al. (2020) haben untersucht, ob Graphenoxid gezielt in der Deponie eingesetzt werden kann, um Verstopfungen im Sickerwassersammelsystem zu vermindern. Dafür wurden Geotextilien zur Abdichtung auf einer Deponie für gemischten Siedlungsabfall mit Graphenoxid beschichtet. Die Studie zeigte, dass Graphenoxid die Oberflächenhydrophilie des Geotextils erhöht. Nach 136 Tagen war die Verstopfung vergleichsweise deutlich reduziert, da die Gesamtzahl an Bakterien und die Zahl an lebenden Bakterien durch das Graphenoxid reduziert wurde. Außerdem führte Graphenoxid zu einer elektrostatischen Abstoßung und zu einer Oberflächenaltenbildung und damit zu einem Dämpfungseffekt. Yadav et al. (2020) haben ebenfalls eine Membrantechnologie untersucht, welche in Deponien eingebaut werden soll. Die hergestellten Membranen dienen der Rückhaltung von NaCl und sollen Schwermetallionen und radioaktive Elemente aus dem Deponiesickerwasser entfernen. Dabei wurden gute Rejektionsraten erzielt. Bei der Herausforderung zur Eliminierung von organischen Stoffen und Schwermetallen im Deponiesickerwasser haben Zhang et al. (2016) die Einflüsse von magnetischem Graphenoxid untersucht. Dabei zeigte sich, dass die TOC- und Schwermetall-Entfernung mit Graphenoxid erfolgreich nachgewiesen werden konnte. Die Entwicklung diverser Technologien mit erfolgreichen Auswirkungen lässt darauf schließen, dass auch das Vorhandensein von Graphenoxid im Abfall förderliche Auswirkungen auf das Sickerwasser hat.

Jamialahmadi et al. (2018) haben weiters die direkten Auswirkungen von Graphenoxid auf das Sickerwasser untersucht. Dabei wurde Sickerwasser aus einer Deponie in Teheran und synthetisch hergestelltes Sickerwasser mit 60 µg / ml

Graphenoxid versetzt. Zugewetztes Natriumsulfid sorgte für anoxische, als sauerstofffreie Bedingungen. Außerdem wurden aerobe Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurde das Sickerwasser zum Vergleich mit 20, 40, 60 und 100 µg / ml Graphenoxid versetzt. Die Zugabe von Graphenoxid ins Sickerwasser erhöhte die Sauerstoffaufnahme stetig bis sie ein Limit bei 100 µg / ml Graphenoxid erreichte. Unter aeroben Bedingungen gibt es eine Konkurrenz als Elektronenakzeptator bei der bakteriellen Atmung zwischen gelöstem Sauerstoff und Sauerstoff als Funktionsgruppe in Graphenoxid. Bei einer Erhöhung der Graphenoxid-Konzentration auf 60 µg / ml ist der gelöste Sauerstoff der bevorzugte Elektronenakzeptor. Graphenoxid kann sich mit Fettsäuren binden und die Substratverfügbarkeit erleichtern. Bei einer Erhöhung der Konzentration auf 100 µg / ml kann auch der Sauerstoff von Graphenoxid an der bakteriellen Atmung beteiligt sein, was wiederum zu einer leichten Wachstumshemmung der Bakterien führt. Die Auswirkungen auf die Bakterien waren jedoch sehr gering. Hingegen konnte unter anoxischen Bedingungen Veränderungen der bakteriellen Vielfalt festgestellt werden. Gleichzeitig wurde mit steigender Wachstumshemmung eine zunehmende Reduktion von Graphenoxid festgestellt. Dies ist ein Anzeichen für die biologische Abbaubarkeit von Graphenoxid. Somit stehen Graphenoxid und Bakterien in einer Wechselwirkung. Insgesamt war die Reduktion von Graphenoxid unter aeroben Bedingungen geringer als unter anoxischen Bedingungen.

In der Deponie kann sich technisches Nanomaterial anhäufen. Da bis dato noch keine Auslaugversuche von Graphenoxid-haltigen Konsumprodukten oder Verbrennungsrückständen in Deponien bekannt sind, kann nicht ausgeschlossen werden, dass Graphenoxid mit der Zeit ins Sickerwasser ausgewaschen wird. Dadurch gelangt Graphenoxid über die Sickerwassersammlung in die Abwasserbehandlung. Auf diesem Weg ist eine Freisetzung in die Abwasserbehandlungsanlage möglich (Mueller et al., 2013). Bei einer Stand-der-Technik-Deponie kann von einer vollständigen Bodenabdichtung ausgegangen werden, auf welche sich auch Caballero-Guzman und Nowack (2018) beziehen. Unter dieser Annahme gibt es keine Freisetzung in den Boden. Damit gelangen durch die Entsorgung von Graphen-haltigen Wasserfiltern im Jahr 2015 bei einem minimalen Marktpotential 70,9 t und bei einem maximalen Marktpotential 141,3 t Graphenoxid in die Deponie. Hinzu kommt das bei der thermischen Verwertung anfallende Graphenoxid in Asche und Schlacke, wodurch bei einem minimalen Marktpotential 5,7 t und bei einem maximalen Marktpotential 11,4 t in der EU für das Jahr 2015 anfallen. Außerdem gelangen 0,3 t beziehungsweise 0,5 t über den Klärschlamm in die Deponie.

Abwasserbehandlung

Wie bereits im Kapitel 4.3.5 der Nutzungsphase erläutert, wird Graphenoxid aus Wasserfiltern nicht ausgeschwemmt. Dadurch kann auf diesem Weg Graphen beziehungsweise Graphenoxid nicht in das gereinigte Filterwasser sowie nicht über das Abwasser in die Kläranlage gelangen. Dennoch entsteht während der Produktion und während dem Recycling Prozesswasser, welches anschließend in die Kläranlage abgeleitet wird. In Summe handelt es sich dabei bei einem minimalen Marktpotential um 4,2 t und bei einem maximalen Marktpotential um 8,4 t in der EU im Jahr 2015.

Sobald Graphen in die Kläranlage gelangt, sind Auswirkungen auf den Reinigungsprozess möglich. Poornima Parvathi et al. (2015) haben diesbezüglich eine Studie durchgeführt. Für diese wurde aus Zucker und Sand ein Graphen-Sand-Verbund hergestellt. Dieser besteht zu rund 43 % aus mehrlagigem Graphen, zu rund

6 % aus Silizium, zu rund 37 % aus Sauerstoff und zu rund 11 % aus Schwefel. Außerdem sind Spuren von Aluminium, Kalzium und Eisen vorhanden. Für die photokatalytische Messung wurden zu unterschiedlichen Proben von 25 ml Abwasser eine 2 %-ige Graphen-Sand Lösung hinzugefügt und anschließend bestrahlt. Bei der Photokatalyse handelt es sich um eine Methode zur Wasseraufbereitung. Die durch Licht ausgelöste chemische Reaktion wandelt toxische Schadstoffe in unschädliche Produkte um. Die photokatalytische Aktivität des Graphen-Sand-Verbundes wurde mit UV-Strahlung und sichtbarer Lichtbestrahlung untersucht. Prinzipiell hängt die photokatalytische Aktivität von der Oberfläche des Katalysators ab, auf der Photoabbau stattfindet. Außerdem hängt die Aktivität von den Photoelektronen ab, die vom Katalysator zur Verfügung gestellt werden und der Ladungsrekombinationsrate der Elektronen-Loch-Paare im Photokatalysator. Elektronen-Loch-Paare werden im Graphen-Sand-Verbund unter der Anwesenheit von Licht erzeugt. Die erzeugten Elektronen wirken mit Sauerstoff und bilden zusammen radikale $O_2^{\cdot-}$ -Anion. Diese Anionen reagieren in weiterer Folge mit Wasser. Aus dieser Reaktion entsteht das Hydroxylradikal (OH^{\cdot}). Dieses OH-Radikal wiederum oxidiert schädliche Stoffe im Abwasser und wandelt sie in unschädliche Produkte um. Dabei wird die Trennung im Prozess positiv durch die hohe Mobilität der Ladungsträger in Graphen beeinflusst. Der schnelle Elektronentransfer in Graphen wird außerdem durch die ausgezeichnete elektronische Leitfähigkeit und die gute Ladungsträgerbeweglichkeit ermöglicht. Dadurch wird die photokatalytische Aktivität erhöht. Die photokatalytische Messung ergab, dass die Aktivität im sichtbaren Licht deutlich höher war (Poornima Parvathi et al., 2015). Für die Adsorptionsmessungen wurde eine 1 %-ige und eine 2 %-ige Graphen-Sand Lösung mit 10 ml Abwasser vermengt. Diese wurde nach einer Filtration über die UV/VIS-Spektroskopie analysiert. Die UV/VIS-Spektroskopie ergab, dass sich die Proben vollständig entfärbten. Die Intensität der Peaks bei den verschiedenen Wellenlängen nahm mit zunehmender Konzentration vom Graphen-Sand-Verbund ab. Die Adsorption war außerdem umso größer, je höher die hinzugefügte Konzentration war. Dies wird durch die große Oberfläche von Graphen ermöglicht.

Weiters wurde in der Studie von Poornima Parvathi et al. (2015) die antibakterielle Wirkung von Graphen anhand des Bakterium *E. coli* gemessen. Dafür wurde dem Abwasser in einem Versuch 0,1 g und in einem weiteren 0,2 g Graphen-Sand-Verbund zugefügt. Die genaue Menge an Abwasser wird im Paper nicht angegeben. Die Inhibitionszone war bei der größeren Menge an Graphen höher. Dies könnte mit oxidativem Stress und Membranstress begründet werden. Dieser wird durch die scharfen Kanten der Nanoschichten von Graphen verursacht. Membranstress flacht die *E. coli*-Zelle ab und führt zum Verlust der zellulären Integrität. Das verursacht irreversible Schäden der Zellwand und führt daher zu einer Zerstörung der *E. coli*-Zellen. Eine Studie von Liu et al. (2011) hat außerdem gezeigt, dass Graphenoxid das Wachstum von *E. coli* stark hemmt. Somit hat Graphen eine fördernde Wirkung auf die antibakterielle Aktivität in Abwasser.

Die Studie konnte damit die positiven Auswirkungen von Graphen auf die Reinigung von Abwasser belegen. Khan et al. (2017) haben in ihrem Review einige Studien zusammengefasst, welche die Entfernung von Pharmazeutika im Abwasser durch Graphenoxid aufzeigt. Untersuchte Pharmazeutika sind dabei unter anderen Antibiotika, Betablocker, hormonell wirkende Substanzen und andere pharmazeutisch aktive Verbindungen. Graphenoxid und Pharmazeutika haben ähnliche Eigenschaften in Bezug auf aromatische Ringe und funktionelle Gruppen.

Daher kann Graphenoxid als effizientes Adsorptionsmittel für sie verwendet werden. Die Adsorptionskapazität von Graphenoxid ist dabei sehr hoch bei einer gleichzeitig geringen eingesetzten Menge (Moussavi et al., 2016). Die Kapazität ist dabei abhängig von der Temperatur, der Kontaktzeit, der Konzentration des Graphenoxid und des Pharmazeutika, der Ionenstärke und dem pH-Wert des Mediums, welches idealerweise leicht sauer ist (Khan et al., 2017).

In der Kläranlage fällt durch die Abwasserreinigung Klärschlamm an. Kommunaler Klärschlamm ist ein Gemisch aus Feststoffen und Wasser. Die Feststoffe bestehen einerseits aus Primärschlamm, also feste Inhaltstoffen, die aus dem Abwasser abgetrennt werden. Andererseits bestehen sie aus Bakterien, Pilzen und Protozoen aus dem Belebtschlamm. Ein Teil des Belebtschlammes wird in die Abwasserbehandlung zurückgeführt. Alternativ kann er anaerob behandelt werden. Der Klärschlamm enthält im Idealfall Pflanzennährstoffe wie Stickstoff, Phosphor, Schwefel oder Kalk. Allerdings können auch für Boden und Pflanzen schädliche Stoffe enthalten sein. Dazu zählen biologisch schwer abbaubare organische Verbindungen, Schwermetalle, Nanomaterialien, Mikroplastik, pathogene Mikroorganismen oder hormonell wirksame Substanzen (BAWP, 2019).

Daher hat Lin et al. (2020) untersucht, welche Auswirkungen Graphenoxid auf den Klärschlamm hat. Dies ist eben insbesondere relevant, da er anschließend meist auf landwirtschaftliche Flächen ausgetragen oder verbrannt wird und damit weitere Auswirkungen auf die Umwelt möglich sind. Für die Studie wurde reduziertes Graphenoxid aus Graphit-Pulver hergestellt. Die durchschnittliche Dicke betrug 1,13 nm. Das reduzierte Graphenoxid wurde dem Klärschlamm zugefügt, um mögliche Veränderungen zu untersuchen. Dabei konnte festgestellt werden, dass reduziertes Graphenoxid die Auslaugung von Schwermetallen unter Vorhandensein von *Acidithiobacillus ferrooxidans* reduziert. Allgemein kann gesagt werden, dass ein niedrigerer pH-Wert und eine höhere Bakterienaktivität die Metallauslaugung begünstigt.

Der pH-Wert stieg während der Inkubation bei allen Behandlungen zuerst an stieg danach wieder stetig (Lin et al., 2020). Dieser Verlauf wird auf das Vorhandensein von *Acidithiobacillus ferrooxidans* zurückgeführt. Zu Beginn kommt es zu einem hohen Verbrauch an Protonen, wodurch der pH-Wert ansteigt. Anschließend werden durch die Hydrolyse von H₂O Protonen produziert. Diese führt wiederum zu einer Senkung des pH-Wertes (Pathak et al., 2009). Damit ist die Metallauslaugung begünstigt. Allerdings hat reduziertes Graphenoxid bei einem pH-Wert von unter 7 eine negative Oberflächenladung. Die begünstigt die Adsorption von H⁺ (Lin et al., 2019) und führt damit zu einem Anstieg des pH-Wertes. Dennoch schwankte der pH-Wert während der gesamten Inkubation nur zwischen 1,9 und 2,6 (Lin et al., 2020). Dies ist immer noch fast der ideale Bereich für *Acidithiobacillus ferrooxidans*, welcher bei 2,0 – 2,3 liegt (Machida et al., 2006). Somit hat reduziertes Graphenoxid in diesem Fall zu geringe Auswirkungen auf den pH-Wert um eine Metallauslaugung auf diesem Weg zu reduzieren.

Die bakterielle Aktivität stieg in den ersten 48 Stunden der Inkubation schnell an und sank die letzten 24 Stunden wieder ab. Dies liegt am hohen Verbrauch der Nährstoffe. Die höchste bakterielle Toxizität wurde bei der Dosis von 50 mg reduziertes Graphenoxid pro Liter gemessen. Auch der lösliche Proteingehalt von *Acidithiobacillus ferrooxidans* nahm bei der Behandlung mit reduziertem Graphenoxid ab (Lin et al., 2020). Auch andere Studien konnten belegen, das

Graphen aufgrund seiner scharfen Kanten Zytotoxizität verursacht (Lin, Zhao 2014). Somit hemmt Graphenoxid den Bakterienwachstum.

Die Auslaugung von Cu^{2+} konnte im Endeffekt bei einer Menge von 50 mg reduziertes Graphenoxid pro Liter auf unter 40 % reduziert werden. Vergleichsweise dazu beträgt die Auslaugungsrate nach 2 Wochen ohne Graphenoxid über 74 %. Auch bei niedrigeren Raten an reduziertem Graphenoxid, 10 und 1 mg/L, konnte die Auslaugung auf rund 47 % beziehungsweise immer noch auf rund 67 % reduziert werden. Dasselbe zeigte sich bei der Auslaugungsrate von Zn^{2+} . Je höher die Menge an reduziertem Graphenoxid war, desto besser konnte die Auslaugung durch *Acidithiobacillus ferrooxidans* reduziert werden. Ohne Graphenoxid betrug die Auslaugung in der Kontrollbeobachtung über 98 %. Durch die Zugabe von reduziertem Graphenoxid wurde diese Rate auf rund 73 % reduziert bei einer Dosis von 50 mg/L. Bei der Zugabe von 10 und 1 mg/L reduziertem Graphenoxid wurde die Auslaugung auf rund 83 % und rund 94 % vermindert.

Graphenoxid hat Auswirkungen auf den Abwasserbehandlungsprozess. Diese sind abhängig von der Dosis, im Bereich 50 bis 300 mg/l. Verschlechtert hat sich die bakterielle Stoffwechselaktivität, die bakterielle Vitalität und die biologische Entfernung von Nährstoffen wie organischen Stoffe, Stickstoff und Phosphor. Außerdem verschlechterte Graphenoxid die Abwasserqualität, da es die Wassertrübung erhöhte und die Entwässerungsfähigkeit des Schlammes reduzierte (Ahmed und Rodrigues, 2013).

Das Abwasser einer Kläranlage destabilisiert Graphenoxid. In einem Versuch zeigte sich, dass sich über 30 % des vorhandenen Graphenoxid sofort zu größeren Aggregaten zusammenformte. Dies liegt an der hohen Ionenstärke in der Kläranlage. Durch die Zusammenformung setzt sich ein Großteil des Nanomaterials während der Abwasserbehandlung ab und gelangt damit in den Klärschlamm (Chowdhury et al., 2013). Dieser wird anschließend auf kompostiert, anaerob behandelt, auf die Deponie gebracht oder direkt auf landwirtschaftliche Flächen ausgetragen.

Kompostierung

Der in der EU anfallende Klärschlamm wird im EU-Durchschnitt zu 15 % kompostiert (Gutjahr & Müller-Schaper, 2018). Ausgehend vom Klärschlamm gelangen auf Basis der Berechnungen von Caballero-Guzman und Nowack (2018) 0,27 % in die Kompostierung. Damit gelangen bei einem minimalen Marktpotential rund 0,5 t Graphenoxid in die Kompostierung. Bei einem maximalen Marktpotential gelangen 1,1 t in Graphenoxid in europäische Kompostierungsanlagen.

Li und Song (2020) haben untersucht, welche Auswirkung die bewusste Zugabe von Graphenoxid als Kompostkonditionierer hat. Dabei wurde einerseits die Kompostreife analysiert. Relevant dafür sind Veränderungen der Komposttemperatur, des pH-Wertes, des Keimungsindex, des Gesamtstickstoffs, des gesamten organischen Kohlenstoffes und dem Masseverhältnis von Kohlenstoff und Stickstoff (C/N). Andererseits sind auch die Veränderungen der Nährstoffindikatoren während der Kompostierung relevant. Dazu zählt die Veränderung der Anzahl der Mikroorganismen und der Passivierung von Schwermetallen sowie deren Veränderung der Spezifizierung und Bioverfügbarkeit. Die Studienergebnisse werden anschließend auf die Kompostierungsbedingungen durch das Vorhandensein von Graphenoxid aus dem Klärschlamm übertragen.

In der Studie von Li und Song (2020) wurde die Kompostierung von Schweinegülle untersucht. Im Experiment wurde diese als Rohmaterial und Maisstroh als

Konditionierungsmittel eingesetzt. Dabei wurden drei Haufen mit Graphenoxid und ein Kontrollhaufen ohne Graphenoxid für 4 Wochen kompostiert. Bei den Behandlungen wurden 0,1 %, 0,25 %, 0,5 % und 0 % Graphenoxid auf Basis des Nassgewichts des Ausgangsmaterials hinzugefügt. Das hinzugefügte Graphenoxid hatte eine Größe von 500 nm – 5 µm im Durchmesser, eine Dicke von 0,8 – 1,2 nm und eine spezifische Oberfläche von 100 – 300 m²/g. Bei allen 4 Versuchen kam es zu einer Vor-, Haupt- und Nachrotte. Die maximale Temperatur unterschied sich je nach zugefügter Menge an Graphenoxid, wobei die Probe mit 0,25 % Graphenoxid die höchste Maximaltemperatur und die längste Dauer mit über 55°C in der Hauptrotte erreichte. In der Nachrotte lag die Temperatur bei den Proben mit zugesetztem Graphenoxid höher als beim Kontrollhaufen. Die Erwärmung des Komposthaufens wird durch die Atmung sowie zu einem Teil durch die Aktivität der Mikroorganismen verursacht (Zhang und He, 2006). Außerdem ermöglicht Graphenoxid einerseits aufgrund seiner Porenstruktur eine Wärmekonservierung. Andererseits stellt es Sauerstoff für die Mikroorganismen bereit, wodurch die Kompostreife gefördert wird (Dikin et al., 2007). Weiters erhöht Graphenoxid die Aktivität von Mikroorganismen signifikant. Durch die beschleunigte Erhitzungsrate und die längere Dauer der erhöhten Temperatur des Komposts können Krankheitserreger effektiv eliminiert werden (Zhang et al., 2017). Allerdings zeigte sich in der Studie, dass nicht zwingend die höchste Dosis an Graphenoxid die meiste Wärme erzeugt. Die Wirkung von Graphenoxid ist damit dosisabhängig und vom jeweiligen Kompost abhängig (Li und Song, 2020).

Für ein optimales Wachstum der Mikroorganismen benötigt es einen pH-Wert im Bereich 6,5 – 9,0 (Li et al., 2016). Alle Haufen lagen vor und während der Kompostierung innerhalb dieses Bereichs. Damit gibt es keinen signifikanten Unterschied, ob den Proben Graphenoxid zugefügt wird oder nicht. Allerdings zeigten sich Unterschiede in der Nachrotte. Diese lassen darauf schließen, dass Graphenoxid eine stabilisierende Wirkung auf den pH-Wert hat. Möglicherweise liegt dies daran, dass der Ionenaustausch an der Oberfläche von Graphenoxid die OH-Konzentrationen ausgleichen kann. Der Stabilisierungseffekt war umso höher, je mehr Graphenoxid den Proben zugesetzt wurde.

Ein weiterer Indikator ist der Keimungsindex. Es handelt sich um eine biologische Methode zur Messung der Toxizität von Kompost. Der Kompost kann als reif angesehen werden, wenn der Keimungsindex einen Wert über 80 % erreicht und beibehält (Huang et al., 2004). In der Vorrotte lag der Keimungsindex bei allen Haufen bei rund 25 %. Im weiteren Verlauf nahm der Keimungsindex immer weiter ab und erreichte am 7. Tag einen Tiefstwert. Mit der Zeit stieg der Wert jedoch wieder an und toxische Stoffe wurden zu harmlosen Substanzen umgebaut. Alle Haufen erreichten einen Keimungsindex von über 80 %. Die Zugabe von Graphenoxid konnte toxische Stoffe teilweise absorbieren. Der Keimungsindex war umso höher, je höher der Graphenoxid-Anteil in den Haufen war (Li und Song, 2020). Zu gleichen Ergebnissen kam auch eine Studie von Wu et al. (2017).

Das Verhältnis von C/N ist ein Indikator für die Stabilität des Komposts (Huang et al., 2004). In der Vorrotte gab es eine Zunahme des C/N-Verhältnisses. Es gab zwar sowohl bei Kohlenstoff als auch bei Stickstoff eine Abnahme, doch der Gesamtstickstoffgehalt nahm schneller ab als der Gesamtkohlenstoff. Mit fortschreitender Kompostierung wurde ein großer Teil des organischen Kohlenstoffes durch mikrobielle Aktivität verbraucht und in CO₂ und H₂O umgewandelt. Außerdem werden zu Beginn der Kompostierung zuerst einfache und leicht abbaubare

Substanzen wie Zucker, Stärke, Fette, usw. abgebaut. Gleichzeitig verbleibt der Gesamtstickstoffgehalt durch die Synthese der mikrobiellen Zellen im Material. Dadurch sinkt das Verhältnis im Laufe der Kompostierung. (Li und Song, 2020). Das erreichte Verhältnis stimmt mit dem Kompoststandard überein, womit das Endprodukt für das Pflanzenwachstum förderlich ist (Huang et al., 2004). Die Ergebnisse zeigten damit, dass Graphenoxid eine Auswirkung auf das C/N-Verhältnis hat. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Haufen waren signifikant. Eine übermäßige Graphenoxid-Zugabe kann jedoch eine negative Auswirkung auf die Kompostierung haben. Hierbei kommt es zu einem erhöhten Wasserverlust und einer erhöhten Wärmeabgabe. Die beste Kompostierleistung ergab sich bei einer Zugabe von 0,25 % Graphenoxid.

Durch Mineralisierung von organischem Stickstoff und Verflüchtigung sowie Denitrifikation von Nitratstickstoff kommt es zu einem allgemeinen Stickstoffverlust während der Kompostierung. Der Verlust beträgt im Normalfall rund 50 – 70 % (Malińska et al., 2014). Der Gesamtstickstoffgehalt sinkt besonders in der Vorrotte und steigt danach allmählich wieder an. Das liegt daran, dass der organische Stickstoff durch den mikrobiellen Abbau in Ammoniumstickstoff umgewandelt wird und das Ammoniakgas verflüchtigt (Chan et al., 2016). Im Laufe der Rotte sinkt der pH-Wert des Komposts. Dadurch wird die Ammoniakverflüchtigung reduziert und der organische Kohlenstoff wird in CO_2 und H_2O zersetzt. Weiters wird die Wasserabnahme beschleunigt. Insgesamt ist die Abnahme des Kompostgewichts deutlich höher als die des Gesamtstickstoffs. Deshalb sinkt zwar der Gesamtstickstoffgehalt, der relative Gehalt steigt jedoch an. Insgesamt waren die Abnahmen bei Graphen-haltigem Kompost geringer als jene bei Kompost ohne Graphen. Das lässt darauf schließen, dass Graphenoxid Stickstoff adsorbieren kann und eine gewisse stickstofffixierende Wirkung hat (Li und Song, 2020).

Die Ammoniumgehalte steigen während der Kompostierung zunächst und nehmen anschließend ab, bis sie sich stabilisieren (D. Zhang et al., 2017). Bei dem Versuch von Li und Song (2020) gab es einen signifikanten Unterschied zwischen jenen Haufen die mit Graphenoxid versetzt waren und jenem ohne Zugabe. Graphenoxid reduzierte dosisabhängig den Ammoniumgehalt deutlich. Dies könnte daran liegen, dass die Oberfläche von Graphenoxid reich an sauren und funktionellen Sauerstoffgruppen ist, welche durch die Ionenbindung von NH_4^+ -N dringen können. Außerdem förderte Graphenoxid die Umwandlung von NH_4^+ -N in NO_3^- -N. Dies unterstütze den verringerten Verlust von Stickstoff während der Kompostierung.

Die Veränderung des gesamten organischen Kohlenstoffgehalts ist ein Indikator für den Abbau organischer Substanz und zeigt damit den Reifegrad an. Der gesamte organische Kohlenstoff (TOC) nimmt während der Kompostierung stetig ab. Die Abnahmerate war beim Kontrollhaufen ohne Graphenoxid zu Beginn deutlich höher als bei jenen Haufen, die mit Graphenoxid versetzt sind. Im späteren Verlauf der Rotte verlangsamte sich die Abnahmerate bei allen Haufen. Dennoch war die Abnahme des gesamten organischen Kohlenstoffes bei den Haufen mit einem Graphenoxid-Zusatz von 0,25 % Trockenmasse Kompost in Summe am höchsten. Das könnte daran liegen, dass zum Ende der Rotte nur noch wenige leicht abbaubare organische Stoffe im Kompost vorhanden sind. Graphenoxid erhöht weiters die Aktivität der Mikroorganismen und beschleunigt damit auch den Abbau organischer Stoffe. Bei Haufen mit einem Zusatz von 0,5 % Graphenoxid zu Trockenmasse Kompost kommt es jedoch zu negativen Auswirkungen auf die Kompostierleistung. Durch Wasserverlust und erhöhter Wärmeabgabe sinkt die Temperatur und damit

auch der Abbau organischer Substanz (Li und Song, 2020). Bei weiteren Studien konnte ebenfalls gezeigt werden, dass die Zugabe von Graphenoxid die Abbaugeschwindigkeit von organischer Substanz beschleunigt und den gesamten organischen Kohlenstoffgehalt des Haufens reduziert (Dias et al., 2010 & Zhang et al., 2017). Dabei zeigte sich auch, dass eine höhere Menge an Graphenoxid einen höheren Gehalt an fixiertem Kohlenstoff bedingt (Dias et al., 2010).

Eine mikrobiologische Analyse des Experimentes von Li und Song (2020) ergab, dass die Anzahl der mikrobiellen Gemeinschaften vom Vorhandensein von Graphenoxid abhängig sind. Die Gesamtzahl von Bakterien- und Pilzgemeinschaften war bei Graphen-haltigem Kompost signifikant höher als bei jenem Haufen ohne Nanomaterial. Dennoch war die Auswirkung dosisabhängig. Die Bakterienzahl war bei höheren Mengen Graphenoxid geringer. Somit kann eine übermäßige Dosierung toxisch für Bakterien und damit hinderlich für den optimalen Reifungsprozess sein. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch andere Studien (Chen et al., 2014).

Der Kompostiervorgang hat auch Auswirkungen auf das Vorhandensein von Schwermetallen im Kompost. Während Kupfer nach der Kompostierung in geringeren Mengen vorkommt, steigt die Menge an Zink im Laufe des Prozesses (Li und Song, 2020). Kupfer hat vor der Kompostierung einen relativ hohen Anteil an austauschbarem Kupfer. Dadurch kann es leicht über das Sickerwasser abfließen (Haroun et al., 2009). Der Massenanteil von Zink steigt jedoch leicht an. Das liegt an dem geringen Anteil an austauschbarem Zink. Dadurch kommt es zu einem geringeren Verlust und führt zu einem Selbstkonzentrationseffekt beim Abbau der organischen Substanz (Guerra-Rodríguez et al., 2006). Allerdings reduziert der Kompostierungsprozess die Aktivität und Mobilität der beiden Schwermetalle und kann damit ihre Bioverfügbarkeit hemmen (Li und Song, 2020). Graphenoxid besitzt bei Schwermetallen eine besonders gute Adsorptionskapazität. Dies liegt an den funktionellen Sauerstoffgruppen an der Oberfläche von Graphenoxid. Diese dienen als Elektronendonator. Die Schwermetall-Ionen besitzen eine positive Ladung und wirken als Elektronenakzeptor. Dies führt zu einer Bildung von Komplexationsreaktionen. Graphenoxid unterstützt so die Umwandlung von Schwermetalle in weniger aktive Formen und fördert deren Passivierungseffekte (Peng et al., 2017).

Damit unterstützt Graphenoxid den Kompostierungsprozess in vielen Bereichen und könnte somit gezielt zugefügt werden. Allerdings liegen keine Informationen vor, dass dies derzeit bereits so durchgeführt wird (Li und Song, 2020). Durch das Abfallaufkommen von Graphen-haltigen Produkten gelangt bereits eine unbestimmte Menge an Graphenoxid in den Kompostierungsprozess. Einerseits sind die Mengen, die durch Wasserfiltermembranen vorkommen, sehr gering. Andererseits macht das durch andere Graphen-haltige Produkte bereits im Abfall vorhandene Graphen eine exakte Dosierung schwieriger. Wenn nicht genau bestimmt werden kann wie viel Graphen bereits vorhanden ist, sind die Berechnungen ungenau. Eine exakte Dosierung ist jedoch wesentlich für eine effiziente Verbesserung des Kompostierungsprozesses, da die Ergebnisse häufig eine Dosisabhängigkeit für den Erfolg gezeigt haben. (Li und Song, 2020).

Da Graphenoxid eine gute thermische Stabilität besitzt und nicht leicht durch mikrobielle Verwertung abbaubar ist, verbleibt es selbst nach dem Kompostierungsprozess noch im Kompost (Dias et al., 2010). Dieser wird anschließend auf landwirtschaftliche Flächen ausgetragen. Dadurch gelangt das

Graphenoxid in den Boden. Dies eröffnet die Möglichkeit von potenziellen Auswirkungen auf die Umwelt.

Anaerobe Behandlung

Rund 12 % des in der EU anfallenden Klärschlammes wird nicht kompostiert oder direkt auf landwirtschaftliche Flächen ausgetragen (Gutjahr & Müller-Schaper, 2018). Basierend auf den Annahmen von Caballero-Guzman und Nowack (2018) gelangen 0,22 % des im Klärschlamm vorhandenen Graphenoxids in die anaerobe Behandlung. Dies führt innerhalb der EU im Bezugsjahr 2015 bei einem minimalen Marktpotential zu einem Eintrag von 0,4 t Graphenoxid. Bei einem maximalen Marktpotential gelangen 0,8 t Graphenoxid in die anaerobe Behandlung.

Dieser Unterpunkt beschäftigt sich daher mit einer alternativen Behandlung, nämlich der anaeroben Behandlung von Klärschlamm. Dies wird durchgeführt, um organische Stoffe weiter abzubauen, also eine Kohlenstoffumwandlung zu erreichen. Außerdem kann das entstandene Klärgas energetisch genutzt werden. Anschließend wird der Klärschlamm eingedickt, entwässert und eventuell getrocknet, bevor er auf landwirtschaftliche Flächen ausgetragen wird (BAWP, 2019). Deshalb ist es wichtig Möglichkeiten zu finden, die schädlichen Stoffe im Klärschlamm vor der Austragung zu minimieren. Weiters sind mögliche Auswirkungen auf die Methangasbildung relevant.

Diesbezüglich haben Dong et al. (2019) untersucht, ob es durch das Vorhandensein von Graphenoxid zu Veränderungen bei der Kohlenstoffumwandlung beziehungsweise bei der Methanproduktion kommt. Für die Studie wurde mehrlagiges Graphenoxid mit einer Dicke von 3,4 – 8 nm und einem Durchmesser von 10 – 50 µm eingesetzt. Die spezifische Oberfläche betrug 100 – 300 m² / g. Die Untersuchung zeigte, dass die Konzentration von löslichen Kohlenhydraten und löslichen Proteinen mit steigender Dosierung an Graphenoxid signifikant abnahm. Der Abbau fand vor allem zu Beginn der Behandlung statt. Der lösliche Chemische Sauerstoffbedarf (CSB) wurde dabei in den ersten 10 Tagen um bis zu 70 % abgebaut, lösliche Kohlenhydrate um bis zu 95 %. Lösliche Proteine wurden um bis zu 100 % abgebaut. Bei der Proteinabbaurate gab es keine Veränderung. Die Zugabe von Graphenoxid hatte außerdem keine Auswirkungen auf die Freisetzung von Ammonium-Stickstoff. Somit scheint Graphenoxid keine Auswirkungen auf die Hydrolyse-Rate von Proteinen zu haben.

Weiters gab es keinen relevanten Effekt von Graphenoxid auf die Hydrolyse und Acidogenese, dafür hingegen bei der Methanogenese. Die Methanproduktion hatte zu Beginn ein lineares Wachstum. Dieses verlangsamte sich jedoch im fortschreitenden Verlauf. Dies liegt an der verzögerten Methanproduktion aus Acetat, da die Enzymproduktion gehemmt wurde. Außerdem kann es mit der begrenzten Verfügbarkeit an Substraten begründet werden. Insgesamt zeigte sich somit, dass ein erhöhter Gehalt an Graphenoxid die Methanproduktion verringert. Die Reduktion im Vergleich zur Kontrollgruppe lag dabei zwischen 7 und rund 13 % (Dong et al., 2019).

Zhang et. al (2019) haben die Auswirkungen von Graphenoxid auf Antibiotikaresistenzgene während der anaeroben Vergärung untersucht. Bakterien sind die Hauptträger von Antibiotikaresistenzgenen. Somit können Änderungen der bakteriellen Gemeinschaften zu Änderungen in der Häufigkeit von Antibiotikaresistenzgenen führen (Qian et al., 2016). Außerdem wurde die Korrelation zwischen Antibiotikaresistenzgenen und Schwermetallresistenzgenen sowie mobilen

genetischen Elementen untersucht. Dabei wurde die Wirkung von Kupfer und Graphenoxid verglichen. Das verwendete Graphenoxid hatte einen Durchmesser von 500 nm bis 3 μm , die Dicke betrug 0,55 – 1,2 nm. Der Kupfergehalt betrug 227 mg L^{-1} , die erste Graphenoxid-Dosis 100 mg L^{-1} und die zweite Graphenoxid-Dosis 880 mg L^{-1} . Außerdem gab es eine Kontrollbehandlung ohne Zusatzstoffe (Zhang et al., 2019). In der Kontrollbehandlung ohne Zugabe von Kupfer oder Graphenoxid nahm die Zahl der Antibiotikaresistenzgene, Schwermetallresistenzgene und mobilen genetischen Elemente zu Beginn schnell ab und stieg im weiteren Verlauf jedoch wieder an. Am Ende kam es in Summe zu einer signifikanten Abnahme. Bei der Kupferbehandlung stieg die Zahl der Schwermetallresistenzgene hingegen zu Beginn leicht an und nahm dann ebenfalls wieder ab. Die Antibiotikaresistenzgene und die mobilen genetischen Elemente nahmen zuerst signifikant ab und zum Ende wieder zu. In Summe haben sich nur die Zahlen der Schwermetallresistenzgene und der mobilen genetischen Elemente reduziert. Die Zahl der Antibiotikaresistenzgene ist im Vergleich ungefähr gleichgeblieben. Die Behandlung mit Dosis 1 Graphenoxid führte zur stärksten Abnahme aller untersuchten Substanzen. Die Antibiotikaresistenzgene und die mobilen genetischen Elemente nahmen abgesehen von einer Stagnierung in der Mitte der Behandlungszeit stetig ab. Die Schwermetallresistenzgene hatten zum Ende der Behandlung hin eine signifikante Abnahme. Bei Dosis 2 Graphenoxid nahmen die Substanzen in allen drei Kategorien ab, allerdings nicht im gleich großen Ausmaß wie bei der geringeren Dosis 1. Somit hatte die Dosis 1 Graphenoxid die im Vergleich beste Entfernungsleistung (Zhang et al., 2019).

Die Untersuchung zeigte, dass die bakterielle Diversität nach der anaeroben Vergärung bei Zugabe von Graphenoxid effizient reduziert wird. Allerdings war diese je nach Dosis an Graphenoxid unterschiedlich, wodurch die Höhe der Zugabe für eine ideale Reinigungsleistung individuell angepasst werden muss. Unter den reduzierten Bakterienarten waren einige potenzielle Wirtsbakterien für Antibiotikaresistenzgene. Dies spiegelte sich auch im reduzierten Vorkommen der Antibiotikaresistenzgene wider. Dabei muss erwähnt werden, dass mobile genetische Elemente und Schwermetallresistenzgene auf ähnliche Wirtsbakterien angewiesen sind (Zhang et al., 2019). Mit Stand Juli 2021 sind keine Studien zu Umwandlungsprozessen oder Zersetzungen von Graphenoxid während der anaeroben Behandlung bekannt. Daher wird für diese Arbeit ein Verbleib im Material angenommen, der anschließend in den Boden gelangt.

Landwirtschaftliche Verwendung von Klärschlamm

28 % des anfallenden Klärschlammes wird in der EU direkt auf landwirtschaftliche Flächen ausgetragen (Gutjahr & Müller-Schaper, 2018). Ausgehend von den Berechnungen von Caballero-Guzman und Nowack (2018) für Kohlenstoffnanoröhren aus polymeren Autoteilen werden 0,51 % des im Klärschlamm vorhandenen Graphenoxids direkt auf landwirtschaftliche Flächen ausgetragen. Dies führt innerhalb der EU im Bezugsjahr 2015 bei einem minimalen Marktpotential zu einem Eintrag von 1,0 t Graphenoxid. Bei einem maximalen Marktpotential werden 2,0 t Graphenoxid direkt ausgetragen. Vor der Austragung gibt es keine relevanten Vorkehrungen, welche die Zusammensetzung von Graphenoxid oder den Klärschlamm vor Austragung noch verändern. Sobald der Klärschlamm ausgetragen ist, kommt es im Boden zu Wechselwirkungen. Diese wurden im Kapitel 4.1.1 zu möglichen Umweltauswirkungen auf den Boden bereits genauer besprochen.

5. Fazit

Graphen ist ein zweidimensionales Material auf Nanoskala. Es besteht aus Kohlenstoffatomen, die hexagonal angeordnet sind. Technische Nanomaterialien basierend auf Graphen werden aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften in unterschiedlichsten Konsumprodukten eingesetzt. Zu den Einsatzgebieten zählen Verbundstoffe, Elektronik, Biomedizinische Technik, Luft- und Raumfahrt und Filter. Die anfallenden Mengen sind aufgrund der Größe von Nanomaterial gewichtsmäßig niedrig. Dennoch erreicht die Produktionsmenge von Graphen weltweit mittlerweile mehrere Tausend Tonnen pro Jahr.

Die in dieser Arbeit berechnete Menge für Graphen-haltige Wasserfilter beträgt bei einem minimalen Marktpotential 194,1 t und bei einem maximalen Marktpotential 386,9 t für Haushalte innerhalb der EU im Bezugsjahr 2015. Das genaue Marktpotential von Graphen-haltigen Wasserfilter in der EU kann jedoch nicht bestimmt werden. Dadurch sind auch die Vorhersagen nur als Tendenzen zu betrachten. Detaillierte Befragungen ermöglichen ein exakter bestimmbares Marktpotential.

Was mögliche Expositionswege betrifft, gibt es im Bereich Graphen noch Forschungsbedarf. Die diffusen Freisetzungsraten während der Produktion von Graphen und während der Einarbeitung in Filtermembranen sind zum Teil noch unbekannt. Besonders zur Recyclingphase gibt es kaum spezifische und belastbare Studien, Graphen kann jedoch sehr gut aus diversen Produkten rückgewonnen werden und über Rücknahmesysteme zu einem Teil getrennt gesammelt werden. Bereits vorhandene Untersuchungen zu Recyclingverfahren von Graphen lehnen sich stark an allgemeine Produktionsprozesse von Graphen an, da es sich Großteils um ähnliche Prozesse handelt. Das fehlende Wissen ist jedoch aufgrund der langen und hohen Einwirkung auf die Arbeitskräfte, die im Produktionsprozess beschäftigt sind, besonders kritisch zu sehen. Genaue Daten sind jedoch notwendig, um das Personal ausreichend zu schützen. Technische Verfahren zur Reinigung von Luft und Prozesswasser sollten auf höchstem Stand sein, um den Eintrag in die Umwelt bestmöglich zu minimieren. Durch die Produktion von Graphen-haltigen Wasserfiltern und während des Recyclings wird von einer sehr geringen Freisetzung in die Luft ausgegangen. Zusätzlich gelangt Graphenoxid über das Prozesswasser in die Abwasserbehandlung.

Während der Nutzung von Graphen-haltigen Wasserfiltern kommt es nach derzeitigem Forschungsstand zu keinem Austrag von Graphenoxid in das gefilterte Wasser. Sobald die Filtermembranen ausgetauscht werden, gelangen sie über die Sammlung des gemischten Siedlungsabfalles in die Entsorgungsphase. Da mit Siedlungsabfällen innerhalb der EU differenziert umgegangen wird, ergeben sich hier unterschiedliche Entsorgungswege, wobei für diese Arbeit die durchschnittliche Verteilung mit Bezugsjahr 2015 herangezogen wurde. Ein Teil der Filtermembranen wird in EU-Staaten wie Spanien und Griechenland direkt deponiert. Dabei handelt es sich um eine Senke, aus der kein weiterer Austrag erfolgt, so die Deponien über geeignete technische Barrieren verfügen. Ein Teil der Filtermembranen wird thermisch behandelt, die Tendenz ist dabei steigend. Durch den Verbrennungsprozess kommt es Großteils zu Umwandlungen und zur Zerstörung des Nanomaterials, Graphenoxid wird zu Graphen umgewandelt. Für den Prozess der thermischen Behandlung ergeben sich durch das Vorhandensein von Graphenoxid in den geringen Mengen keine Änderungen. Erst bei größeren Mengen

kommt es durch Graphenoxid beziehungsweise Graphen zu einer Temperatursenkung und geringen Freisetzungsraten. Durch das Abgas wird Graphen in die Luft ausgestoßen. In Schlacke und Asche enthaltenes Graphen wird anschließend deponiert.

Durch Produktion und Recycling gelangt Graphenoxid in die Abwasserbehandlung. Hier gelangt ein Teil des Graphenoxids über den Abfluss von gereinigtem Wasser in den natürlichen Wasserkreislauf. Während der Klärschlammbehandlung wird Graphenoxid zum Teil umgewandelt und abgebaut. Außerdem verändert es den Reinigungsprozess. Durch das Vorhandensein von ausreichenden Mengen Graphenoxid kommt es zu einer verbesserten Reinigungsleistung, da sich das Nanomaterial toxisch für einige hygienisch bedenkliche Bakterien verhält. Außerdem wirkt es unterstützend bei der Entfernung von Schwermetallen. Ein Teil des Graphenoxid bleibt im Klärschlamm zurück. Bei der weiteren Behandlung von Klärschlamm gibt es in der EU wieder regionale Unterschiede. Ein Teil des Klärschlammes wird in die thermische Behandlung überführt und der dadurch entstehende Graphenoxid-Eintrag summiert sich zum bereits vorhandenen Graphenoxid. Weiters wird Klärschlamm in manchen Ländern deponiert, wo es ebenfalls zu einer Aufsummierung der vorhandenen Graphen-Mengen in den Deponien kommt. Eine andere Möglichkeit ist die Nutzung des Klärschlammes für die Düngung von landwirtschaftlichen Flächen. Dafür wird der Klärschlamm entweder direkt ausgetragen oder zuvor kompostiert oder beispielsweise anaerob behandelt. Vorhandenes Graphenoxid wirkt sich ebenfalls auf die Prozesse im Kompost und während der anaeroben Behandlung aus. Es kommt zu verschiedensten positiven Veränderungen der Prozessfaktoren. Jedoch können sich bei übermäßiger Zugabe von Graphenoxid auch negative Auswirkungen auf den Prozess ergeben. Das verbleibende Graphenoxid gelangt anschließend durch den Austrag auf landwirtschaftliche Flächen in den Boden.

Durch die diffuse Freisetzung von Graphenoxid in Luft, Wasser und Boden kommt es zu ökotoxikologischen Auswirkungen. Insgesamt gelangen 3,3 beziehungsweise 6,5 t in die Luft, 0,7 beziehungsweise 1,4 t ins Wasser und 1,9 beziehungsweise 3,9 t in den Boden. In der Deponie verbleiben in Summe 76,8 beziehungsweise 153,1 t Graphenoxid. Derzeit sind keine Studien bekannt, wie sich Graphen beziehungsweise Graphenoxid in der Luft verhält. Trotz einiger Studien über die Auswirkungen von Graphen in Wasser und Boden ist es allgemein schwierig, die potenziellen Auswirkungen auf die Umwelt vorherzusagen. Das liegt unter anderem daran, dass sich Graphen in der Umwelt durch physikalische und chemische Veränderungen ständig verändern kann. Daraus folgen beispielsweise Änderungen von Größe, Form, Agglomerationsstatus und Oberflächenchemie. Dies wiederum kann zur Entstehung von Reaktionsprodukten führen, welche ihrerseits wiederum toxikologische Umwelteinflüsse verursachen können. Im Gegensatz dazu können bei unverändertem Graphen und Graphenoxid bereits vertretbare Annahmen über das Verhalten in der Umwelt getroffen werden.

Im Wasser wirkt sich Graphenoxid auf die Bakterien aus. Je nach Bakterienart führt das Vorhandensein von Graphenoxid zu einem Wachstum oder einer Minderung der Populationsgröße. Außerdem hat es auf einige im Wasser lebende Tiere toxische Wirkungen. Im Boden sind diese Auswirkungen ähnlich. Für Bakterien führt Graphenoxid ebenfalls je nach Art und Dosis zu unterschiedlichen Veränderungen in der Anzahl. Bei diversen Pflanzen kommt es zu Entwicklungsstörungen. Weiters ist es für einige am Boden lebenden Säugetiere ebenfalls toxisch. Ein objektiver

Vergleich der diversen Studien ist aufgrund unterschiedlich eingesetzter Graphen-Mengen und unterschiedlich langer Versuchsdauer nicht möglich. Die Auswirkungen sind häufig dosisabhängig und können dabei je nach Höhe schwanken, weshalb sich die Ergebnisse teilweise widersprechen.

Durch die Nutzung von Graphen-haltigen Wasserfiltern kommt es unvermeidlich zu Kontakt mit dem Menschen. Graphen sowie Graphenoxid kann vom Menschen inhalativ, oral und dermal aufgenommen werden. Daraus ergeben sich jeweils unterschiedliche humantoxikologische Auswirkungen. Derzeit gibt es kaum Studien an menschlichen Körperzellen im Labor. Für die meisten Untersuchungen werden Versuchstiere herangezogen. Dennoch können bereits einige Auswirkungen auf den Menschen als plausibel angenommen werden. So führt der Kontakt mit Graphen und Graphenoxid für menschliche Zellen zu oxidativem Stress und damit in weiterer Folge unter anderem zu DNA-Schädigungen und signifikanten Zellerstörungen. Trotz dieser bereits vorliegenden Daten sind die Ergebnisse nicht aussagekräftig genug, um weitere Folgen auf den Körper ausschließen zu können.

Aufgrund der teilweise noch sehr lückenhaften Datenlage ist eine exakte Risikobewertung nicht möglich. Abschließend kann jedoch gesagt werden, dass die durch Graphen-haltige Wasserfilter freigesetzten Mengen nach derzeitigem Wissensstand zu gering sind, um negative Auswirkungen für Umwelt und Lebewesen auszulösen. Aufgrund der fehlenden Daten zu vorhanden Menge an Luft-, Wasser- und Bodenvolumen in der EU kann keine exakte Freisetzungsrage definiert werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die beschriebenen Auswirkungen größere Mengen an Graphen benötigen. Dennoch darf nicht vernachlässigt werden, dass sich diese Mengen durch das steigende Interesse an anderen Produkten in Zukunft erhöhen werden. Weiters kann nicht angenommen werden, dass sich Graphen nach seiner Freisetzung gleichmäßig im EU-Raum verteilt. Vielmehr ist mit Akkumulierungen in der Nähe von Produktions- und Entsorgungsstätten zu rechnen. Erst anhand von Langzeitstudien mit realistischen Partikelmengen wird es möglich sein, genaue Aussagen über die Sicherheit der Nutzung von Graphen in seinen gesamten eingesetzten Mengen zu machen. Um im Sinne des Vorsorgeprinzips zu handeln, sollte der Einsatz in Produkten auf das notwendigste reduziert werden bis genauere Daten vorliegen. Erst dann kann eine belastbarere Aussage zur sicheren Nutzung und Auswirkung für Umwelt und Lebewesen getroffen werden.

Literaturverzeichnis

- Abraham, J., Vasu, K.S., Williams, C.D., Gopinadhan, K., Su, Y., Cherian, C.T., Dix, J., Prestat, E., Haigh, S.J., Grigorieva, I.V., Carbone, P., Geim, A.K., Nair, R.R., 2017. Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes. *Nat. Nanotechnol.* 12, 546–550. <https://doi.org/10.1038/nnano.2017.21>
- Adeleye, A.S., Ho, K.T., Zhang, M., Li, Y., Burgess, R.M., 2019. Fate and Transformation of Graphene Oxide in Estuarine and Marine Waters. *Environ. Sci. Technol.* 53, 5858–5867. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06485>
- Ahmed, F., Rodrigues, D., 2013. Investigation of acute effects of graphene oxide on wastewater microbial community: A case study. *J. Hazard. Mater.* 7.
- Ahmed, T.M., Rahman, M.M., Asmatulu, E., 2018. Recycling of Graphite Waste into High Quality Graphene Products 4.
- Akhavan, O., Ghaderi, E., 2010. Toxicity of Graphene and Graphene Oxide Nanowalls Against Bacteria 4, 6.
- Akhavan, O., Ghaderi, E., Akhavan, A., 2012. Size-dependent genotoxicity of graphene nanoplatelets in human stem cells. *Biomaterials* 33, 8017–8025. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.07.040>
- Algozeeb, W.A., Savas, P.E., Luong, D.X., Chen, W., Kittrell, C., Bhat, M., Shahsavari, R., Tour, J.M., 2020. Flash Graphene from Plastic Waste 10.
- Anjum, N.A., Singh, N., Singh, M.K., Sayeed, I., Duarte, A.C., Pereira, E., Ahmad, I., 2014. Single-bilayer graphene oxide sheet impacts and underlying potential mechanism assessment in germinating faba bean (*Vicia faba* L.). *Sci. Total Environ.* 472, 834–841. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.018>
- Arvidsson, R., Kushnir, D., 2014. Prospective Life Cycle Assessment of Graphene Production by Ultrasonication and Chemical Reduction. *Env. Sci Technol* 8.
- Ashby, M. F., & Jones, D. R. H., 2012. The Elastic Moduli. *Engineering Materials* 1, 29–53.
- Auffan, M., Rose, J., Bottero, J.-Y., Lowry, G.V., Jolivet, J.-P., Wiesner, M.R., 2009. Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. *Nat. Nanotechnol.* 4, 634–641. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.242>
- Balandin, A.A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., Lau, C.N., 2008. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett.* 8, 902–907. <https://doi.org/10.1021/nl0731872>
- Bauhaus, 2020a. Grünbeck Feinfilter Boxer KD ¾". Verfügbar in: <https://www.bauhaus.at/hauswasserfilter/gruenbeck-feinfilter-boxer-kd/p/20416650> [Abgerufen am 19.12.2020].
- Bauhaus, 2020b. Grünbeck Feinfilter Boxer KD 1". Verfügbar in: <https://www.bauhaus.at/hauswasserfilter/gruenbeck-feinfilter-boxer-kd/p/20417608> [Abgerufen am 19.12.2020].
- Bauhaus, 2020c. Grünbeck Feinfilter Boxer KD 1 1/4". Verfügbar in: <https://www.bauhaus.at/hauswasserfilter/gruenbeck-feinfilter-boxer-kd/p/20417097> [Abgerufen am 19.12.2020].

- Bauhaus, 2020d. Grünbeck Feinfilter Boxer K $\frac{3}{4}$ ". Verfügbar in: <https://www.bauhaus.at/hauswasserfilter/gruenbeck-feinfilter-boxer-k/p/20417592> [Abgerufen am 19.12.2020].
- Bauhaus, 2020e. Grünbeck Feinfilter Boxer K 1 $\frac{1}{4}$ ". Verfügbar in: <https://www.bauhaus.at/hauswasserfilter/gruenbeck-feinfilter-boxer-k/p/20416641> [Abgerufen am 19.12.2020].
- Bauhaus, 2020f. Grünbeck Rückspülfilter Boxer R $\frac{3}{4}$ ". <https://www.bauhaus.at/hauswasserfilter/gruenbeck-rueckspuelfilter-boxer-r/p/20416678> [Abgerufen am 19.12.2020].
- Bauhaus, 2020g. Grünbeck Rückspülfilter Boxer R 1". Verfügbar in: <https://www.bauhaus.at/hauswasserfilter/gruenbeck-rueckspuelfilter-boxer-r/p/20319519> [Abgerufen am 19.12.2020].
- Bauhaus, 2020h. Grünbeck Rückspülfilter Boxer R 1 $\frac{1}{4}$ ". Verfügbar in: <https://www.bauhaus.at/hauswasserfilter/gruenbeck-rueckspuelfilter-boxer-r/p/20319713> [Abgerufen am 19.12.2020].
- Bauhaus, 2020i. Einhebelfilter BWT E1 HWS 1". Verfügbar in: <https://www.bauhaus.at/hauswasserfilter/einhebelfilter-bwt-e1-hws/p/25366918> [Abgerufen am 19.12.2020].
- Bauhaus, 2020j. Grünbeck Filterkerze. Verfügbar in: <https://www.bauhaus.at/hauswasserfilter/gruenbeck-filterkerze/p/20416669> [Abgerufen am 19.12.2020].
- BAWP, 2019. Statusbericht. Die Bestandsaufnahme der Abfallwirtschaft in Österreich. Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus.
- Berktaş, I., Hezarkhani, M., Haghighi Poudeh, L., Saner Okan, B., 2020. Recent developments in the synthesis of graphene and graphene-like structures from waste sources by recycling and upcycling technologies: a review. *Graphene Technol.* 5, 59–73. <https://doi.org/10.1007/s41127-020-00033-1>
- Blinova, I., Ivask, A., Heinlaan, M., Mortimer, M., Kahru, A., 2010. Ecotoxicity of nanoparticles of CuO and ZnO in natural water. *Environ. Pollut.* 158, 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.08.017>
- Bolotin, K.I., Sikes, K.J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P., Stormer, H.L., 2008. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Commun.* 146, 351–355. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024>
- Boretti, A., Al-Zubaidy, S., Vaclavikova, M., Al-Abri, M., Castelletto, S., Mikhalovsky, S., 2018. Outlook for graphene-based desalination membranes. *Npj Clean Water* 1, 5. <https://doi.org/10.1038/s41545-018-0004-z>
- Bouillard, J.X., R'Mili, B., Moranviller, D., Vignes, A., Le Bihan, O., Ustache, A., Bomfim, J.A.S., Frejafon, E., Fleury, D., 2013. Nanosafety by design: risks from nanocomposite/nanowaste combustion. *J. Nanoparticle Res.* 15, 1519. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1519-3>
- BRITA GmbH, 2021. Mit BRITA recyceln – der Umwelt zuliebe! Verfügbar in: <https://www.brita.de/magazin/nachhaltigkeit/recycling> [Abgerufen am 18.01.2021].

- Brodie, B. C., 1859. On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 149, 249–159. ^[1]_[SEP]
- Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, 2009. Thermische Abfallbehandlung in Österreich. Weißbuch – Zahlen, Daten, Fakten. 2. Auflage.
- Caballero-Guzman, A., Nowack, B., 2018. Prospective nanomaterial mass flows to the environment by life cycle stage from five applications containing CuO, DPP, FeO, CNT and SiO₂. *J. Clean. Prod.* 203, 990–1002. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.265>
- Cai, W., Zhu, Y., Li, X., Piner, R.D., Ruoff, R.S., 2009. Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes. *Appl. Phys. Lett.* 95, 123115. <https://doi.org/10.1063/1.3220807>
- Cao, J., Chen, C., Zhao, Q., Zhang, N., Lu, Q., Wang, X., Niu, Z., Chen, J., 2016. A Flexible Nanostructured Paper of a Reduced Graphene Oxide-Sulfur Composite for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries with Unconventional Configurations. *Adv. Mater.* 28, 9629–9636. <https://doi.org/10.1002/adma.201602262>
- Cao, Y., Li, J., Liu, F., Li, X., Jiang, Q., Cheng, S., Gu, Y., 2016. Consideration of interaction between nanoparticles and food components for the safety assessment of nanoparticles following oral exposure: A review. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 46, 206–210. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2016.07.023>
- Cavion, F., Fusco, L., Sosa, S., Manfrin, C., Alonso, B., Zurutuza, A., Della Loggia, R., Tubaro, A., Prato, M., Pelin, M., 2020. Ecotoxicological impact of graphene oxide: toxic effects on the model organism *Artemia franciscana*. *Environ. Sci. Nano* 7, 3605–3615. <https://doi.org/10.1039/D0EN00747A>
- Chan, M.T., Selvam, A., Wong, J.W.C., 2016. Reducing nitrogen loss and salinity during 'struvite' food waste composting by zeolite amendment. *Bioresour. Technol.* 200, 838–844. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.093>
- Chen, B., Liu, M., Zhang, L., Huang, J., Yao, J., Zhang, Z., 2011. Polyethylenimine-functionalized graphene oxide as an efficient gene delivery vector. *J. Mater. Chem.* 21, 7736. <https://doi.org/10.1039/c1jm10341e>
- Chen, H., Gao, B., Li, H., 2014. Functionalization, pH, and ionic strength influenced sorption of sulfamethoxazole on graphene. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 310–315. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.021>
- Chen, H., Zhao, R., Wang, B., Zheng, L., Ouyang, H., Wang, H., Zhou, X., Zhang, D., Chai, Z., Zhao, Y., Feng, W., 2018. Acute Oral Administration of Single-Walled Carbon Nanotubes Increases Intestinal Permeability and Inflammatory Responses: Association with the Changes in Gut Microbiota in Mice 13.
- Chen, L., Hu, P., Zhang, L., Huang, S., Luo, L., Huang, C., 2012. Toxicity of graphene oxide and multi-walled carbon nanotubes against human cells and zebrafish. *Sci. China Chem.* 55, 2209–2216. <https://doi.org/10.1007/s11426-012-4620-z>
- Chen, L., Yang, S., Liu, Y., Mo, M., Guan, X., Huang, L., Sun, C., Yang, S.-T., Chang, X.-L., 2018. Toxicity of graphene oxide to naked oats (*Avena sativa* L.) in hydroponic and soil cultures. *RSC Adv.* 8.
- Chen, S., Brown, L., Levendorf, M., Cai, W., Ju, S.-Y., Edgeworth, J., Li, X.,

- Magnuson, C.W., Velamakanni, A., Piner, R.D., Kang, J., Park, J., Ruoff, R.S., 2011. Oxidation Resistance of Graphene-Coated Cu and Cu/Ni Alloy. *ACS Nano* 5, 1321–1327. <https://doi.org/10.1021/nn103028d>
- Cheng, Z., Wang, T., Li, X., Zhang, Y., Yu, H., 2015. NIR-VIS-UV Light-Responsive Actuator Films of Polymer- Dispersed Liquid Crystal/Graphene Oxide Nanocomposites 32.
- Cheng-an, T., Hao, Z., Fang, W., Hui, Z., Xiaorong, Z., Jianfang, W., 2017. Mechanical Properties of Graphene Oxide/Polyvinyl Alcohol Composite Film. *Polym. Polym. Compos.* 25, 11–16. <https://doi.org/10.1177/096739111702500102>
- Chowdhury, I., Duch, M.C., Mansukhani, N.D., Hersam, M.C., Bouchard, D., 2013. Colloidal Properties and Stability of Graphene Oxide Nanomaterials in the Aquatic Environment. *Environ. Sci. Technol.* 47, 6288–6296. <https://doi.org/10.1021/es400483k>
- Choi, J., 2020. Funktionelles Polymer. Gesellschaft Koreanischer Polymer Society. Busan Convention Center. Bank 45 Ausgabe 1. Verfügbar in: <https://www.cheric.org/research/tech/proceedings/view.php?seq=188659> [Abgerufen am 20.12.2020].
- Chun, S., Son, W., Kim, H., Lim, S.K., Pang, C., Choi, C., 2019. Self-Powered Pressure- and Vibration-Sensitive Tactile Sensors for Learning Technique-Based Neural Finger Skin. *Nano Lett.* 19, 3305–3312. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b00922>
- Chung, H., Kim, M.J., Ko, K., Kim, J.H., Kwon, H., Hong, I., Park, N., Lee, S.-W., Kim, W., 2015. Effects of graphene oxides on soil enzyme activity and microbial biomass. *Sci. Total Environ.* 514, 307–313. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.077>
- Cleveland, D., Long, S.E., Pennington, P.L., Cooper, E., Fulton, M.H., Scott, G.I., Brewer, T., Davis, J., Petersen, E.J., Wood, L., 2012. Pilot estuarine mesocosm study on the environmental fate of Silver nanomaterials leached from consumer products. *Sci. Total Environ.* 421–422, 267–272. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.01.025>
- Cohen-Tanugi, D., Grossman, J.C., 2012. Water Desalination across Nanoporous Graphene. *Nano Lett.* 12, 3602–3608. <https://doi.org/10.1021/nl3012853>
- Cossutta, M., McKechnie, J., Pickering, S.J., 2017. A comparative LCA of different graphene production routes. *Green Chem.* 19, 5874–5884. <https://doi.org/10.1039/C7GC02444D>
- Costa, G.M. da, Hussain, C.M., 2020. Ethical, legal, social and economics issues of graphene, in: *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, pp. 263–279. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2020.08.010>
- Cui, L., Wang, X., Chen, N., Ji, B., Qu, L., 2017. Trash to treasure: converting plastic waste into a useful graphene foil. *Nanoscale* 9, 9089–9094. <https://doi.org/10.1039/C7NR03580B>
- Deponieverordnung, 2008. BGBl. II Nr. 39/2008
- Dias, B.O., Silva, C.A., Higashikawa, F.S., Roig, A., Sánchez-Monedero, M.A., 2010. Use of biochar as bulking agent for the composting of poultry manure: Effect on

- organic matter degradation and humification. *Bioresour. Technol.* 101, 1239–1246. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.024>
- Diez, M., 2018. Pulsformung zur schädigungsarmen Laserbearbeitung von Silizium. Stuttgart: Herbert Utz Verlag GmbH.
- Dikin, D.A., Stankovich, S., Zimney, E.J., Piner, R.D., Dommett, G.H.B., Evmenenko, G., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S., 2007. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature* 448, 457–460. <https://doi.org/10.1038/nature06016>
- Ding, Z., Zhang, Z., Ma, H., Chen, Y., 2014. In Vitro Hemocompatibility and Toxic Mechanism of Graphene Oxide on Human Peripheral Blood T Lymphocytes and Serum Albumin. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 19797–19807. <https://doi.org/10.1021/am505084s>
- Dhinakaran, V., Lavanya, M., Vigneswari, K., Ravichandran, M., Vijayakumar, M.D., 2020. Review on exploration of graphene in diverse applications and its future horizon. *Mater. Today Proc.* 27, 824–828. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.369>
- Dong, B., Xia, Z., Sun, J., Dai, X., Chen, X., Ni, B.-J., 2019. The inhibitory impacts of nano-graphene oxide on methane production from waste activated sludge in anaerobic digestion. *Sci. Total Environ.* 646, 1376–1384. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.424>
- Duch, M.C., Budinger, G.R.S., Liang, Y.T., Soberanes, S., Urich, D., Chiarella, S.E., Campochiaro, L.A., Gonzalez, A., Chandel, N.S., Hersam, M.C., Mutlu, G.M., 2011. Minimizing Oxidation and Stable Nanoscale Dispersion Improves the Biocompatibility of Graphene in the Lung. *Nano Lett.* 11, 5201–5207. <https://doi.org/10.1021/nl202515a>
- ECHA, s.a. Nanomaterialien. Verfügbar in: <https://echa.europa.eu/de/regulations/nanomaterials> [Abgerufen am 29.12.2020].
- Ecorys SEE, 2015. Analysis of the public consultation on the quality of drinking water. Final Report, Rotterdam. Verfügbar in: <https://circabc.europa.eu/sd/a/0070b535-5a6c-4ee4-84ba-6f6eb1682556/Public%20Consultation%20Report.pdf> [Abgerufen am 13.12.2020].
- Eda, G., Fanchini, G., Chhowalla, M., 2008. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nat. Nanotechnol.* 3, 270–274. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.83>
- El Essawy, N.A., Ali, S.M., Farag, H.A., Konsowa, A.H., Elnouby, M., Hamad, H.A., 2017. Green synthesis of graphene from recycled PET bottle wastes for use in the adsorption of dyes in aqueous solution. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 145, 57–68. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.07.014>
- Ema, M., Gamo, M., Honda, K., 2017. A review of toxicity studies on graphene-based nanomaterials in laboratory animals. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 85, 7–24. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2017.01.011>
- Erf, G.F., Falcon, D.M., Sullivan, K.S., Bourdo, S.E., 2017. T lymphocytes dominate local leukocyte infiltration in response to intradermal injection of functionalized

- graphene-based nanomaterial. *J Appl Toxicol* 8.
- EU Verordnung 696, 2011. Empfehlung zur Definition von Nanomaterialien.
- Eurostat, 2021a. EU-Bevölkerung. Verfügbar in:
<https://ec.europa.eu/eurostat/documents/2995521/6903514/3-10072015-AP-DE.pdf/1dc02177-b1d7-47ed-8928-66fec35e2e36#:~:text=Januar%202015%20wurde%20die%20Bevölkerung,9%20Millionen%20Sterbefälle%20registriert%20wurden> [Abgerufen am 12.04.2021].
- Eurostat, 2021b. Siedlungsabfälle nach Abfallbewirtschaftungsmaßnahmen. Verfügbar in:
https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/env_wasmun/default/table?lang=de [Abgerufen am 12.04.2021].
- Eurostat, 2021c. Durchschnittliche Haushaltgröße – EU-SILC Erhebung. Verfügbar in:
http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=ilc_lvph01&lang=de [Abgerufen am 12.04.2021].
- Europäisches Parlament, 2020a. Drinking water in the EU: better quality and access. Verfügbar in:
<https://www.europarl.europa.eu/news/en/headlines/society/20181011STO15887/drinking-water-in-the-eu-better-quality-and-access> [Abgerufen am 13.12.2020].
- Europäisches Parlament, 2020b. Abfallwirtschaft in der EU: Zahlen und Fakten. Verfügbar in:
<https://www.europarl.europa.eu/news/de/headlines/society/20180328STO00751/abfallwirtschaft-in-der-eu-zahlen-und-fakten> [Abgerufen am 03.01.2021].
- Eurostat, 2020. EU-Bevölkerung im Jahr 2020 bei fast 448 Millionen. Verfügbar in:
<https://ec.europa.eu/eurostat/documents/2995521/11081097/3-10072020-AP-DE.pdf/7f863daa-c1ac-758f-e82b-954726c4621f> [Abgerufen am 20.12.2020].
- Evariste, L., Lagier, L., Gonzalez, P., Mottier, A., Mouchet, F., Cadarsi, S., Lonchambon, P., Daffe, G., Chimowa, G., Sarrieu, C., Ompraret, E., Galibert, A.-M., Ghimbeu, C.M., Pinelli, E., Flahaut, E., Gauthier, L., 2019. Thermal Reduction of Graphene Oxide Mitigates Its In Vivo Genotoxicity Toward *Xenopus laevis* Tadpoles. *Nanomaterials* 9, 584. <https://doi.org/10.3390/nano9040584>
- Fadeel, B., Bussy, C., Merino, S., Vázquez, E., Flahaut, E., Mouchet, F., Evariste, L., Gauthier, L., Koivisto, A.J., Vogel, U., Martín, C., Delogu, L.G., Buerki-Thurnherr, T., Wick, P., Beloin-Saint-Pierre, D., Hischier, R., Pelin, M., Candotto Carniel, F., Tretiach, M., Cesca, F., Benfenati, F., Scaini, D., Ballerini, L., Kostarelos, K., Prato, M., Bianco, A., 2018. Safety Assessment of Graphene-Based Materials: Focus on Human Health and the Environment. *ACS Nano* 12, 10582–10620. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b04758>
- Fang, Z., Gao, Y., Bolan, N., Shaheen, S.M., Xu, S., Wu, X., Xu, X., Hu, H., Lin, J., Zhang, F., Li, J., Rinklebe, J., Wang, H., 2020. Conversion of biological solid waste to graphene-containing biochar for water remediation: A critical review. *Chem. Eng. J.* 390, 124611. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124611>
- Frank, O. & Kalbac, M., 2014. Chemical vapor deposition (CVD) growth of graphene films, in *Graphene - Properties, Preparation, Characterisation and Devices*. Skákalová, V. & A.B. Kaiser, A. B., 27-49. Cambridge: Woodhead Publishing.

- Geim, A. K., & Novoselov, K. S., 2007. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6 (3), 183–191.
- Ghuri, F.A., Raza, M.A., Baig, M.S., Ibrahim, S., 2017. Corrosion study of the graphene oxide and reduced graphene oxide-based epoxy coatings. *Mater. Res. Express* 4, 125601. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa9aac>
- Global Research, 2013. Graphene, An Advanced Strategic High Tech Material. Verfügbar in: <https://www.globalresearch.ca/graphene-an-advanced-strategic-rare-earth-material/5341866> [Abgerufen am 12.12.2020].
- Goenka, S., Sant, V., Sant, S., 2014. Graphene-based nanomaterials for drug delivery and tissue engineering. *J. Controlled Release* 173, 75–88. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2013.10.017>
- Gollavelli, G., Ling, Y.-C., 2012. Multi-functional graphene as an in vitro and in vivo imaging probe. *Biomaterials* 33, 2532–2545. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.12.010>
- Gómez-Navarro, C., Burghard, M., Kern, K., 2008. Elastic Properties of Chemically Derived Single Graphene Sheets. *Nano Lett* 8, 5.
- Gottschalk, F., Nowack, B., 2011. The release of engineered nanomaterials to the environment. *J. Environ. Monit.* 13, 1145. <https://doi.org/10.1039/c0em00547a>
- Grand View Research, 2020. Graphene Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application (Electronics, Composites, Energy), By Product (Graphene Nanoplatelets, Graphene Oxide), By Region, And Segment Forecasts, 2020 – 2027. Verfügbar in: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/graphene-industry> [Abgerufen am 12.12.2020].
- Graphene Flagship, 2018. What is graphene? Verfügbar in: <https://graphene-flagship.eu/material/graphene/Pages/What-is-graphene.aspx> [Abgerufen am 11.11.2020].
- Graphene Flagship, 2020a. Spotlight: Exploring Graphil's graphene-based water filters with Letizia Bocchi. Verfügbar in: <https://graphene-flagship.eu/news/Pages/Spotlight-Exploring-Graphil's-graphene-based-water-filters-with-Letizia-Bocchi.aspx> [Abgerufen am 13.12.2020].
- Graphene Flagship, 2020b. Aeronautics and Space. Verfügbar in: <https://graphene-flagship.eu/material/GrapheneApplicationAreas/Pages/Aeronautics-and-Space.aspx> [Abgerufen am 11.12.2020].
- Graphene Flagship, 2021. Graphil Spearhead Project. Verfügbar in: <https://graphene-flagship.eu/innovation/spearheads/c3-sh01-graphil/> [Abgerufen am 11.07.2021].
- Graphene Magazine, 2020. Meet The Human of the Future. Verfügbar in: <https://www.medica.it/editorcms/files/Graphene%20Magazine%202020.pdf> [Abgerufen am 13.12.2020].
- Graphite-Shop, 2020. Graphene. Verfügbar in: <https://www.graphite-shop.com/de/nanographite-graphene-precursor/graphene/> [Abgerufen am 11.12.2020].
- Gressler, S., Part, F., Gazso, A., Huber-Humer, M., 2017. Nanotechnologische Anwendungen für Lebensmittelkontaktmaterialien. Nano-Trust Dossier, Institut für Technikfolgen-Abschätzung.

- Gressler, S., Prenner, S., Kurz, A., Resch, S., Pavlicek, A., Part, F., 2019. Polymer-Nanokomposite. Nano-Trust Dossier, Institut für Technikfolgen-Abschätzung.
- Guerra-Rodríguez, E., Alonso, J., Melgar, M.J., Vázquez, M., 2006. Evaluation of heavy metal contents in co-composts of poultry manure with barley wastes or chestnut burr/leaf litter. *Chemosphere* 65, 1801–1805. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.023>
- Guo, Z., Xie, C., Zhang, P., Zhang, J., Wang, G., He, X., Ma, Y., Zhao, B., Zhang, Z., 2017. Toxicity and transformation of graphene oxide and reduced graphene oxide in bacteria biofilm. *Sci. Total Environ.* 580, 1300–1308. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.093>
- Gutjahr, M. & Müller-Schaper, J., 2018. EU-Recycling. Klärschlammbehandlung: Perspektiven für alle EU-Mitgliedsstaaten. Hrsg.: Holm, O., Thomé-Kozmiensky, E., Quicker, P., Kopp-Assenmacher, S. *Waste Management*, 8.
- Han, S.G., Kim, J.K., Shin, J.H., Hwang, J.H., Lee, J.S., Kim, T.-G., Lee, J.H., Lee, G.H., Kim, K.S., Lee, H.S., Song, N.W., Ahn, K., Yu, I.J., 2015. Pulmonary Responses of Sprague-Dawley Rats in Single Inhalation Exposure to Graphene Oxide Nanomaterials. *BioMed Res. Int.* 2015, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2015/376756>
- Han, Y., Xu, Z., Gao, C., 2013. Ultrathin Graphene Nanofiltration Membrane for Water Purification. *Adv. Funct. Mater.* 23, 3693–3700. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202601>
- Haroun, M., Idris, A., Omar, S., 2009. Analysis of heavy metals during composting of the tannery sludge using physicochemical and spectroscopic techniques. *J. Hazard. Mater.* 165, 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.092>
- Hauswasserfilter.info, 2020. Hauswasserfilter Fakten-Test. Verfügbar in: <http://www.hauswasserfilter.info> [Abgerufen am 19.12.2020].
- Holtmeier, L., 2013. Graphen. Proseminar Physik. Universität Bielefeld.
- Hornbach, 2020. Hauswasser-Station HS10S. Verfügbar in: https://cdn.hornbach.at/data/shop/D04/001/780/497/845/97/5965133_Doc_02_DE_20160112091049.pdf [Abgefragt am 19.12.2020].
- Huang, G.F., Wong, J.W.C., Wu, Q.T., Nagar, B.B., 2004. Effect of C/N on composting of pig manure with sawdust. *Waste Manag.* 24, 805–813. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2004.03.011>
- Huang, H., Song, Z., Wei, N., Shi, L., Mao, Y., Ying, Y., Sun, L., Xu, Z., Peng, X., 2013. Ultrafast viscous water flow through nanostrand-channelled graphene oxide membranes. *Nat. Commun.* 4, 2979. <https://doi.org/10.1038/ncomms3979>
- Hung, W.-S., Q.-F. An, M. De Guzman, H.-Y. Lin, S.-H. Huang, W.-R. Liu, C.-C. Hu, K.-R. Lee and J.-Y. Lai *Carbon*, 2014, 68, 670-677.
- Hummers, W. S. & Offeman, R. E., 1958. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 80, 6, 1339.
- International Organization for Standardization (ISO), 2015. Nanotechnologies — Vocabulary. ISO/TS 80004-1:2015.
- Islam, S.K.F., Benjamin, C., 2016. A scheme to realize the quantum spin-valley Hall effect in monolayer graphene. *Carbon* 10.

- Jamialahmadi, N., Safari, E., Baghdadi, M., 2018. Interaction of graphene oxide nano-sheets and landfill leachate bacterial culture. *Environ. Technol.* 39, 2457–2466. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1356875>
- Jastrzebska, A.M., Kunicki, A.R., Olszyna, A.R., Karwowska, E., 2011. Al₂O₃–Ag nanopowders: new method of synthesis, characterisation and biocidal activity 6.
- Jastrzebska, A.M., Olszyna, A., Karwowska, E., Tabernacka, A., Mosdorf, P., Kunicki, A.R., 2012. New Non Phyto and EcoToxic AluminaStabilized Silver and Praseodymium Nanoparticles. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 9.
- Jastrzębska, A.M., Olszyna, A.R., 2015. The ecotoxicity of graphene family materials: current status, knowledge gaps and future needs. *J. Nanoparticle Res.* 17, 40. <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2817-0>
- Kang, M., Kim, J., Jang, B., Chae, Y., Kim, J.-H., Ahn, J.-H., 2017. Graphene-Based Three-Dimensional Capacitive Touch Sensor for Wearable Electronics. *ACS Nano* 11, 7950–7957. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b02474>
- Katsnelson, M.I., Novoselov, K.S., Geim, A.K., 2006. Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene. *Nat. Phys.* 2, 620–625. <https://doi.org/10.1038/nphys384>
- Kausar, A., 2018. Composite coatings of polyamide/graphene: microstructure, mechanical, thermal, and barrier properties. *Compos. Interfaces* 25, 109–125. <https://doi.org/10.1080/09276440.2017.1340020>
- Keller, A.A., Wang, H., Zhou, D., Lenihan, H.S., Cherr, G., Cardinale, B.J., Miller, R., Ji, Z., 2010. Stability and Aggregation of Metal Oxide Nanoparticles in Natural Aqueous Matrices 6.
- Khan, A., Wang, J., Li, J., Wang, Xiangxue, Chen, Z., Alsaedi, A., Hayat, T., Chen, Y., Wang, Xiangke, 2017. The role of graphene oxide and graphene oxide-based nanomaterials in the removal of pharmaceuticals from aqueous media: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 7938–7958. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8388-8>
- Kim, H., Moon, J.H., Mun, T.J., Park, T.G., Spinks, G.M., Wallace, G., Kim, S.J., 2018. Thermally Responsive Torsional and Tensile Fiber-actuator Based on Graphene Oxide 25.
- Kim, H.W., Yoon, H.W., Yoon, S.-M., Yoo, B.M., Ahn, B.K., Cho, Y.H., Shin, H.J., Yang, H., Paik, U., Kwon, S., Choi, J.-Y., Park, H.B., 2013. Selective Gas Transport Through Few-Layered Graphene and Graphene Oxide Membranes. *Science* 342, 91–95. <https://doi.org/10.1126/science.1236098>
- Kim, Keun Soo, Zhao, Y., Jang, H., Lee, S.Y., Kim, J.M., Kim, Kwang S., Ahn, J.-H., Kim, P., Choi, J.-Y., Hong, B.H., 2009. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* 457, 706–710. <https://doi.org/10.1038/nature07719>
- Kim, M., Lee, C., Jang, J., 2014. Fabrication of Highly Flexible, Scalable, and High-Performance Supercapacitors Using Polyaniline/Reduced Graphene Oxide Film with Enhanced Electrical Conductivity and Crystallinity. *Adv. Funct. Mater.* 24, 2489–2499. <https://doi.org/10.1002/adfm.201303282>
- Kivelsen, S., Lee, D.-H., & Zhang, S.-C., 1996. Quanten-Hall-Effekt und Supraleitung. *Spektrum der Wissenschaft*, 5, 52.

- Kotsilkov, S., Ivanov, E., Vitanov, N., 2018. Release of Graphene and Carbon Nanotubes from Biodegradable Poly(Lactic Acid) Films during Degradation and Combustion: Risk Associated with the End-of-Life of Nanocomposite Food Packaging Materials. *Materials* 11, 2346. <https://doi.org/10.3390/ma11122346>
- Kreyling, W.G., Semmler-Behnke, M., Chaudhry, Q., 2010. A complementary definition of nanomaterial. *Nano Today* 5, 165–168. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.03.004>
- Krug, H. F., Wick, P., 2011. Nanotoxikologie – eine interdisziplinäre Herausforderung. *Angew. Chem.*, 123, 1294-1314.
- Kuchling, H., 2011. Taschenbuch der Physik. München: Hanser Verlag.
- Kucki, M., Rupper, P., Sarrieu, C., Melucci, M., Treossi, E., Schwarz, A., León, V., Kraegeloh, A., Flahaut, E., Vázquez, E., Palermo, V., Wick, P., 2016. Interaction of graphene-related materials with human intestinal cells: an in vitro approach 15.
- Kuila, T., Bose, S., Mishra, A.K., Khanra, P., Kim, N.H., Lee, J.H., 2012. Chemical functionalization of graphene and its applications. *Prog. Mater. Sci.* 57, 1061–1105. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.03.002>
- Kumar, P., Shahzad, F., Yu, S., Hong, S.M., Kim, Y.-H., Koo, C.M., 2015. Large-area reduced graphene oxide thin film with excellent thermal conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness. *Carbon* 94, 494–500. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.07.032>
- Kuzhir, P., Volynets, N., Maksimenko, S., Kaplas, T., Svirko, Yu., 2013. Multilayered Graphene in π -Band: Nanoscale Coating for Aerospace Applications. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 13, 5864–5867. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7551>
- Kwon, S.-J., Seo, H.-K., Ahn, S., Lee, T.-W., 2019. Value-Added Recycling of Inexpensive Carbon Sources to Graphene and Carbon Nanotubes. *Adv. Sustain. Syst.* 3, 1800016. <https://doi.org/10.1002/adsu.201800016>
- Langer, R., Vacanti, J.P., 1993. Tissue engineering. *Science* 260, 920–926.
- Lanphere, J.D., Rogers, B., Luth, C., Bolster, C.H., Walker, S.L., 2014. Stability and Transport of Graphene Oxide Nanoparticles in Groundwater and Surface Water. *Environ. Eng. Sci.* 31, 350–359. <https://doi.org/10.1089/ees.2013.0392>
- Lategan, K., Alghadi, H., Bayati, M., de Cortalezzi, M., Pool, E., 2018. Effects of Graphene Oxide Nanoparticles on the Immune System Biomarkers Produced by RAW 264.7 and Human Whole Blood Cell Cultures. *Nanomaterials* 8, 125. <https://doi.org/10.3390/nano8020125>
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W., Hone, J., 2008. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* 321, 385–388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>
- Lee, G.-H., Cooper, R.C., An, S.J., Lee, S., van der Zande, A., Petrone, N., Hammerberg, A.G., Lee, C., Crawford, B., Oliver, W., Kysar, J.W., Hone, J., 2013. High-Strength Chemical-Vapor-Deposited Graphene and Grain Boundaries. *Science* 340, 1073–1076. <https://doi.org/10.1126/science.1235126>
- Lee, J., Aluru, N.R., 2013. Water-solubility-driven separation of gases using graphene membrane. *J. Membr. Sci.* 428, 546–553.

- <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.11.006>
- Leenaerts, O., Partoens, B., Peeters, F.M., 2008. Graphene: A perfect nanoballoon. *Appl. Phys. Lett.* 93, 193107. <https://doi.org/10.1063/1.3021413>
- Li, C., Zhuang, Z., Jin, X., Chen, Z., 2017. A facile and green preparation of reduced graphene oxide using Eucalyptus leaf extract. *Appl. Surf. Sci.* 422, 469–474. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.032>
- Li, D., Fortner, J.D., Johnson, D.R., Chen, C., Li, Q., Alvarez, P.J.J., 2010. Bioaccumulation of ^{14}C $_{60}$ by the Earthworm *Eisenia fetida*. *Environ. Sci. Technol.* 44, 9170–9175. <https://doi.org/10.1021/es1024405>
- Li, F., Cheng, S., Yu, H., Yang, D., 2016. Waste from livestock and poultry breeding and its potential assessment of biogas energy in rural China. *J. Clean. Prod.* 126, 451–460. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.104>
- Li, H., Hu, J., Meng, Y., Su, J., Wang, X., 2017. An investigation into the rapid removal of tetracycline using multilayered graphene-phase biochar derived from waste chicken feather. *Sci. Total Environ.* 603–604, 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.006>
- Li, J., Song, N., 2020. Graphene oxide-induced variations in the processing performance, microbial community dynamics and heavy metal speciation during pig manure composting. *Process Saf. Environ. Prot.* 136, 214–222. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.01.028>
- Li, L., Wu, G., Yang, G., Peng, J., Zhao, J., Zhu, J.-J., 2013. Focusing on luminescent graphene quantum dots: current status and future perspectives. *Nanoscale* 5, 4015. <https://doi.org/10.1039/c3nr33849e>
- Li, X., Zhu, Y., Cai, W., Borysiak, M., Han, B., Chen, D., Piner, R.D., Colombo, L., Ruoff, R.S., 2009. Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes. *Nano Lett.* 9, 4359–4363. <https://doi.org/10.1021/nl902623y>
- Li, Y., Liu, Y., Fu, Y., Wei, T., Le Guyader, L., Gao, G., Liu, R.-S., Chang, Y.-Z., Chen, C., 2012. The triggering of apoptosis in macrophages by pristine graphene through the MAPK and TGF-beta signaling pathways. *Biomaterials* 33, 402–411. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.09.091>
- Liao, K.-H., Lin, Y.-S., Macosko, C.W., Haynes, C.L., 2011. Cytotoxicity of Graphene Oxide and Graphene in Human Erythrocytes and Skin Fibroblasts. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3, 2607–2615. <https://doi.org/10.1021/am200428v>
- Lim, D.-K., Barhoumi, A., Wylie, R.G., Reznor, G., Langer, R.S., Kohane, D.S., 2013. Enhanced Photothermal Effect of Plasmonic Nanoparticles Coated with Reduced Graphene Oxide. *Nano Lett.* 13, 4075–4079. <https://doi.org/10.1021/nl4014315>
- Lin, J., Xue, C., Guo, S., Owens, G., Chen, Z., 2020. Impact of green reduced graphene oxide on sewage sludge bioleaching with *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Environ. Pollut.* 267, 115455. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115455>
- Lin, Z., Lu, W., Chen, T., 2019. $\eta(t)$ -consensus of multi-agent systems with directed graphs via event-triggered principles 9.
- Liu, S., Zeng, T.H., Hofmann, M., Burcombe, E., Wei, J., Jiang, R., Kong, J., Chen,

- Y., 2011. Antibacterial Activity of Graphite, Graphite Oxide, Graphene Oxide, and Reduced Graphene Oxide: Membrane and Oxidative Stress. *ACS Nano* 5, 6971–6980. <https://doi.org/10.1021/nn202451x>
- Liu, J., 2018. Nanostructured Multi-Functional Hybrid Nanocoatings from One-step Coassembly, Doctoral Dissertations.
- Lu, B., Li, T., Zhao, H., Li, X., Gao, C., Zhang, S., Xie, E., 2012. Graphene-based composite materials beneficial to wound healing. *Nanoscale* 4, 2978. <https://doi.org/10.1039/c2nr11958g>
- Luo, X., Zhong, J., Zhou, Q., Du, S., Yuan, S., Liu, Y., 2018. Cationic Reduced Graphene Oxide as Self-Aligned Nanofiller in the Epoxy Nanocomposite Coating with Excellent Anticorrosive Performance and Its High Antibacterial Activity. *ACS Appl.*
- Martens, D.S., Eggers, D.B., Evertz, T., 2010. Untersuchung des Einsatzes von Nanomaterialien im Umweltschutz. *Mater. Interfaces* 10, 18400–18415. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b01982>
- Machida, M., Mochimaru, T., Tatsumoto, H., 2006. Lead(II) adsorption onto the graphene layer of carbonaceous materials in aqueous solution. *Carbon* 44, 2681–2688. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.04.003>
- Ma-Hock, L., Strauss, V., Treumann, S., Küttler, K., Wohlleben, W., Hofmann, T., Gröters, S., Wiench, K., van Ravenzwaay, B., Landsiedel, R., 2013. Comparative inhalation toxicity of multi-wall carbon nanotubes, graphene, graphite nanoplatelets and low surface carbon black. Part. *Fibre Toxicol.* 10, 23. <https://doi.org/10.1186/1743-8977-10-23>
- Malińska, K., Zabochnicka-Świątek, M., Dach, J., 2014. Effects of biochar amendment on ammonia emission during composting of sewage sludge. *Ecol. Eng.* 71, 474–478. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.07.012>
- Mao, L., Hu, M., Pan, B., Xie, Y., Petersen, E.J., 2016. Biodistribution and toxicity of radio-labeled few layer graphene in mice after intratracheal instillation 12.
- Martens, D.S., Eggers, D.B., Evertz, T., 2010. Untersuchung des Einsatzes von Nanomaterialien im Umweltschutz 102.
- Medica, 2020. Membranes for better life. Verfügbar in: <https://www.medica.it/PDF/MWD-Domestic-Industrial-Pharma-2019.pdf> [Abgerufen am 20.12.2020].
- Mendonça, M.C.P., Rodrigues, N.P., de Jesus, M.B., Amorim, M.J.B., 2019. Graphene-Based Nanomaterials in Soil: Ecotoxicity Assessment Using *Enchytraeus crypticus* Reduced Full Life Cycle. *Nanomaterials* 9, 858. <https://doi.org/10.3390/nano9060858>
- Mesarič, T., Sepčič, K., Piazza, V., Gambardella, C., Garaventa, F., Drobne, D., Faimali, M., 2013. Effects of nano carbon black and single-layer graphene oxide on settlement, survival and swimming behaviour of *Amphibalanus amphitrite* larvae. *Chem. Ecol.* 29, 643–652. <https://doi.org/10.1080/02757540.2013.817563>
- Mittal, S., Kumar, V., Dhiman, N., Chauhan, L.K.S., Pasricha, R., Pandey, A.K., 2016. Physico-chemical properties based differential toxicity of graphene oxide/reduced

- graphene oxide in human lung cells mediated through oxidative stress. *Sci. Rep.* 6, 39548. <https://doi.org/10.1038/srep39548>
- Montagner, A., Bosi, S., Tenori, E., Bidussi, M., Alshatwi, A.A., Tretiach, M., Prato, M., Syrgiannis, Z., 2016. Ecotoxicological effects of graphene-based materials. *2D Mater.* 4, 012001. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/4/1/012001>
- Moussavi, G., Hossaini, Z., Pourakbar, M., 2016. High-rate adsorption of acetaminophen from the contaminated water onto double-oxidized graphene oxide. *Chem. Eng. J.* 287, 665–673. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.025>
- Möller, M., Hermann, A., Groß, R., Diesner, M-O., Küppers, P., Luther, W., Malanowski, N., Haus, D., Zweck, A., 2013. Nanomaterialien: Auswirkungen auf Gesundheit und Umwelt. TA-SWISS. Zürich: vdf Hochschulverlag AG.
- Mueller, N.C., Buha, J., Wang, J., Ulrich, A., Nowack, B., 2013. Modeling the flows of engineered nanomaterials during waste handling. *Env. Sci Process. Impacts* 15, 251–259. <https://doi.org/10.1039/C2EM30761H>
- Nair, R.R., Blake, P., Grigorenko, A.N., Novoselov, K.S., Booth, T.J., Stauber, T., Peres, N.M.R., Geim, A.K., 2008. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science* 320, 1308–1308. <https://doi.org/10.1126/science.1156965>
- Nicholson, J.K., Holmes, E., Kinross, J., Burcelin, R., Gibson, G., Jia, W., Pettersson, S., 2012. Host-Gut Microbiota Metabolic Interactions. *Science* 336, 1262–1267. <https://doi.org/10.1126/science.1223813>
- Niyogi, S., Bekyarova, E., Itkis, M.E., McWilliams, J.L., Hamon, M.A., Haddon, R.C., 2006. Solution Properties of Graphite and Graphene 2.
- Nowack, B., David, R.M., Fissan, H., Morris, H., Shatkin, J.A., Stintz, M., Zepp, R., Brouwer, D., 2013. Potential release scenarios for carbon nanotubes used in composites. *Environ. Int.* 59, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.04.003>
- Österreichischer Wasser- und Abfallwirtschaftsverband (ÖAWV), 2003. Die Anwendung der Stoffflussanalyse in der Abfallwirtschaft. Wien.
- Paredes, J.I., Villar-Rodil, S., Martínez-Alonso, A., Tascón, J.M.D., 2008. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *Langmuir* 24, 10560–10564. <https://doi.org/10.1021/la801744a>
- Park, S., Lee, K.-S., Bozoklu, G., Cai, W., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S., 2008. Graphene Oxide Papers Modified by Divalent Ions—Enhancing Mechanical Properties via Chemical Cross-Linking. *ACS Nano* 2, 572–578. <https://doi.org/10.1021/nn700349a>
- Pathak, A., Dastidar, M.G., Sreekrishnan, T.R., 2009. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review. *J. Environ. Manage.* 11.
- Pei, S., Cheng, H.-M., 2012. The reduction of graphene oxide 19.
- Pelin, M., Fusco, L., Leon, V., Martin, C., Criado, A., Sosa, S., Vazquez, E., Tubaro, A., Prato, M., 2017. Differential cytotoxic effects of graphene and graphene oxide on skin keratinocytes. *Sci. Rep.* 12.
- Pendolino, F., Armata, N., 2017. Graphene Oxide in Environmental Remediation Process, *SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology*. Springer International Publishing, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-60429-9>

- Peng, W., Li, H., Liu, Y., Song, S., 2017. A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites. *J. Mol. Liq.* 230, 496–504. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.064>
- Peralta-Videa, J.R., Zhao, L., Lopez-Moreno, M.L., de la Rosa, G., Hong, J., Gardea-Torresdey, J.L., 2011. Nanomaterials and the environment: A review for the biennium 2008–2010. *J. Hazard. Mater.* 186, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.020>
- Perugini, F., Mastellone, M.L., Arena, U., 2005. A life cycle assessment of mechanical and feedstock recycling options for management of plastic packaging wastes. *Environ. Prog.* 24, 137–154. <https://doi.org/10.1002/ep.10078>
- Pierleoni, D., Minelli, M., Ligi, S., Christian, M., Funke, S., Reineking, N., Morandi, V., Doghieri, F., Palermo, V., 2018. Selective Gas Permeation in Graphene Oxide–Polymer Self-Assembled Multilayers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10, 11242–11250. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b01103>
- Poornima Parvathi, V., Umadevi, M., Bhaviya Raj, R., 2015. Improved waste water treatment by bio-synthesized Graphene Sand Composite. *J. Environ. Manage.* 162, 299–305. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.07.055>
- Pretti, C., Oliva, M., Pietro, R.D., Monni, G., Cevasco, G., Chiellini, F., Chiappe, C., 2014. Ecotoxicity of pristine graphene to marine organisms. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 8.
- Qian, X., Sun, W., Gu, J., Wang, X.-J., Sun, J.-J., Yin, Y.-N., Duan, M.-L., 2016. Variable effects of oxytetracycline on antibiotic resistance gene abundance and the bacterial community during aerobic composting of cow manure. *J. Hazard. Mater.* 9.
- Randviir, E.P., Brownson, D.A.C., Banks, C.E., 2014. A decade of graphene research: production, applications and outlook. *Mater. Today* 17, 426–432. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.06.001>
- Rao, C.N.R., Sood, A.K., Subrahmanyam, K.S., Govindaraj, A., 2009. Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial. *J. Mater. Chem.*, 19, 2457.
- Rat der EU, Einwandfreies und sauberes Trinkwasser: Rat billigt vorläufige Einigung zu aktualisierten Qualitätsstandards. Pressemitteilung vom 5. Februar 2020. Verfügbar in: <https://www.consilium.europa.eu/de/press/press-releases/2020/02/05/safe-and-clean-drinking-water-council-approves-provisional-deal-which-updates-quality-standards/> [Abgerufen am 13.12.2020].
- REACH, 2021. Registrierung. Verfügbar in: <https://echa.europa.eu/de/regulations/reach/registration> [Abgerufen am 11.07.2021].
- Ren, W., Cheng, H.-M., 2014. The global growth of graphene. *Nat. Nanotechnol.* 9, 726–730. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.229>
- Renteria, J.D., Ramirez, S., Malekpour, H., Alonso, B., Centeno, A., Zurutuza, A., Cocemasov, A.I., Nika, D.L., Balandin, A.A., 2015. Strongly Anisotropic Thermal Conductivity of Free-Standing Reduced Graphene Oxide Films Annealed at High Temperature. *Adv. Funct. Mater.* 25, 4664–4672. <https://doi.org/10.1002/adfm.201501429>
- Rong, Y., Wang, Y., Guan, Y., Ma, J., Cai, Z., Yang, G., Zhao, X., 2017.

- Pyrosequencing Reveals Soil Enzyme Activities and Bacterial Communities Impacted by Graphene and Its Oxides. *J Agric Food Chem* 9.
- Ruan, G., Sun, Z., Peng, Z., Tour, J.M., 2011. Growth of Graphene from Food, Insects, and Waste. *ACS Nano* 5, 7601–7607. <https://doi.org/10.1021/nn202625c>
- Ruiz, O.N., Fernando, K.A.S., Wang, B., Brown, N.A., Luo, P.G., McNamara, N.D., Vangsness, M., Sun, Y.-P., Bunker, C.E., 2011. Graphene Oxide: A Nonspecific Enhancer of Cellular Growth. *ACS Nano* 5, 8100–8107. <https://doi.org/10.1021/nn202699t>
- Saxena, M., Sarkar, S., 2014. Involuntary graphene intake with food and medicine. *RSC Adv.* 4, 30162. <https://doi.org/10.1039/C4RA04022H>
- SCENIHR (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks), Opinion on the scientific basis for the definition of the term “nanomaterial”, 8 December 2010.
- Schedy, A., Quarthal, D., Oetken, M., 2017. Graphen - Das Elektrodenmaterial der Zukunft - Die elektrochemische Synthese von Graphenoxid und seine chemische Reduktion. *CHEMKON* 24, 341–349. <https://doi.org/10.1002/ckon.201790014>
- Schlagenhauf, L., Chu, B.T.T., Buha, J., Nüesch, F., Wang, J., 2012. Release of Carbon Nanotubes from an Epoxy-Based Nanocomposite during an Abrasion Process. *Environ. Sci. Technol.* 46, 7366–7372. <https://doi.org/10.1021/es300320y>
- Segal, M., 2009. Selling graphene by the ton. *Nat. Nanotechnol.* 4, 612–614. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.279>
- Seyedin, M.Z., Razal, J.M., Innis, P.C., Jalili, R., Wallace, G.G., 2015. Achieving Outstanding Mechanical Performance in Reinforced Elastomeric Composite Fibers Using Large Sheets of Graphene Oxide. *Adv. Funct. Mater.* 25, 94–104. <https://doi.org/10.1002/adfm.201402167>
- Skákalová, V. & Kaiser, A., 2014. Graphene Produced by Electrochemical Exfoliation, in *Graphene - Properties, Preparation, Characterisation and Devices*. Cambridge: Woodhead Publishing.
- Smith, A.T., LaChance, A.M., Zeng, S., Liu, B., Sun, L., 2019. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Mater. Sci.* 1, 31–47. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.004>
- Song, R., Qin, Y., Suh, S., Keller, A.A., 2017. Dynamic Model for the Stocks and Release Flows of Engineered Nanomaterials. *Environ. Sci. Technol.* 51, 12424–12433. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01907>
- Stadt Wien - MA 48, 2019. Das Wiener Mist ABC.
- Statista, 2020a. Reserven an Graphit nach den wichtigsten Ländern 2019. Veröffentlicht von Hohmann, M., am 11.02.2020. Verfügbar in: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/153731/umfrage/reserven-an-graphit-nach-laendern/> [Abgerufen am 12.12.2020].
- Staudenmaier, L., 1898. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* 31, 1481–1487. <https://doi.org/10.1002/cber.18980310237>

- Stratmann, M., Feser, R., & Leng, A., 1994. Corrosion protection by organic films. *Electrochimica Acta*, 39(8-9), 1207–1214.
- Stolyarova, E., Rim, K.T., Ryu, S., Maultzsch, J., Kim, P., Brus, L.E., Heinz, T.F., Hybertsen, M.S., Flynn, G.W., 2007. High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 104, 9209–9212. <https://doi.org/10.1073/pnas.0703337104>
- Suk, J.W., Piner, R.D., An, J., Ruoff, R.S., 2010. Mechanical Properties of Monolayer Graphene Oxide. *ACS Nano* 4, 6557–6564. <https://doi.org/10.1021/nn101781v>
- Sun, P., Zhu, M., Wang, K., Zhong, M., Wei, J., Wu, D., Xu, Z., Zhu, H., 2013. Selective Ion Penetration of Graphene Oxide Membranes 7, 10.
- Tan, B., Thomas, N.L., 2016. A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites. *J. Membr. Sci.* 514, 595–612. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.05.026>
- Tang, L., Li, X., Ji, R., Teng, K.S., Tai, G., Ye, J., Wei, C., Lau, S.P., 2012. Bottom-up synthesis of large-scale graphene oxide nanosheets. *J. Mater. Chem.* 22, 5676. <https://doi.org/10.1039/c2jm15944a>
- Technology, 2019. Scientists found a way to make graphene 200 times cheaper and greener. Verfügbar in: <https://www.technology.org/2019/06/24/scientists-found-a-way-to-make-graphene-200-times-cheaper-and-greener/> [Abgerufen am 11.12.2020].
- The Global Graphene Group, 2020. Delivering the world's most technologically advanced materials. Verfügbar in: <https://www.theglobalgraphenegrup.com> [Abgerufen am 12.12.2020].
- TU Berlin, 2016. Finanzen. Nutzungsdauer von Geräten. Verfügbar in: https://www.finanzen.tu-berlin.de/fileadmin/abt5/Kosten/AfA_2010_-_lang__Stand_20.01.2016.pdf [Abgerufen am 19.12.2020].
- Umweltbundesamt, s.a. Was sind Nanomaterialien? Verfügbar in: https://www.umweltbundesamt.at/umweltsituation/chemikalien/nanotechnologie/nano_definition/ [Abgerufen am 02.07.2020].
- Verbraucherzentrale, 2019. Nach Gebrauch zurück: Rückgabepflicht für Batterien und Akkus. Verfügbar in: <https://www.verbraucherzentrale.de/wissen/umwelt-haushalt/abfall/nach-gebrauch-zurueck-rueckgabepflicht-fuer-batterien-und-akkus-10411> [Abgerufen am 18.01.2021].
- Walser, T., Schwabe, F., Thöni, L., De Temmerman, L., Hellweg, S., 2013. Nanosilver emissions to the atmosphere: a new challenge? *E3S Web Conf.* 1, 14003. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20130114003>
- Wang, A., Pu, K., Dong, B., Liu, Y., Zhang, L., Zhang, Z., Duan, W., Zhu, Y., 2013. Role of surface charge and oxidative stress in cytotoxicity and genotoxicity of graphene oxide towards human lung fibroblast cells: Toxicity of graphene oxide to HLF cells. *J. Appl. Toxicol.* 33, 1156–1164. <https://doi.org/10.1002/jat.2877>
- Wang, G., Qian, F., Saltikov, C.W., Jiao, Y., Li, Y., 2011. Microbial reduction of graphene oxide by *Shewanella*. *Nano Res.* 4, 563–570. <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0112-2>
- Wang, Q., Ko, J.H., Liu, F., Xiong, W., Wang, X., Xu, Q., 2020. Bio-clogging mitigation

- in the leachate collection system of municipal solid waste landfill using graphene oxide-coated geotextiles. *Chemosphere* 128779. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128779>
- Welt, 2017. Das erstaunliche Comeback der Getränkedose. Verfügbar in: <https://www.welt.de/wirtschaft/article164640212/Das-erstaunliche-Comeback-der-Getraenkedose.html> [Abgerufen am 18.01.2021].
- Wick, P., Louw-Gaume, A.E., Kucki, M., Krug, H.F., Kostarelos, K., Fadeel, B., Dawson, K.A., Salvati, A., Vázquez, E., Ballerini, L., Tretiach, M., Benfenati, F., Flahaut, E., Gauthier, L., Prato, M., Bianco, A., 2014. Classification Framework for Graphene-Based Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 7714–7718. <https://doi.org/10.1002/anie.201403335>
- Wicklein, B., Kocjan, A., Salazar-Alvarez, G., Carosio, F., Camino, G., Antonietti, M., Bergström, L., 2015. Thermally insulating and fire-retardant lightweight anisotropic foams based on nanocellulose and graphene oxide. *Nat. Nanotechnol.* 10, 277–283. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.248>
- Wigger, H., Hackmann, S., Zimmermann, T., Köser, J., Thöming, J., von Gleich, A., 2015. Influences of use activities and waste management on environmental releases of engineered nanomaterials. *Sci. Total Environ.* 535, 160–171. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.042>
- Wu, J., Zhao, Y., Zhao, W., Yang, T., Zhang, X., Xie, X., Cui, H., Wei, Z., 2017. Effect of precursors combined with bacteria communities on the formation of humic substances during different materials composting. *Bioresour. Technol.* 226, 191–199. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.031>
- Wu, L., Liu, L., Gao, B., Muñoz-Carpena, R., Zhang, M., Chen, H., Zhou, Z., Wang, H., 2013. Aggregation Kinetics of Graphene Oxides in Aqueous Solutions: Experiments, Mechanisms, and Modeling. *Langmuir* 29, 15174–15181. <https://doi.org/10.1021/la404134x>
- Xanthos, M., 2009. Functional fillers for plastics. Second, Updated and Enlarged Edition. 2. Aufl., Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Xiao, X., Chen, B., Zhu, L., Schnoor, J.L., 2017. Sugar Cane-Converted Graphene-like Material for the Superhigh Adsorption of Organic Pollutants from Water via Coassembly Mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* 51, 12644–12652. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03639>
- Xiong, T., Yuan, X., Wang, H., Leng, L., Li, H., Wu, Z., Jiang, L., Xu, R., Zeng, G., 2018. Implication of graphene oxide in Cd-contaminated soil: A case study of bacterial communities. *J. Environ. Manage.* 205, 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.09.067>
- Yadav, S., Ibrar, I., Altaee, A., Samal, A.K., Ghobadi, R., Zhou, J., 2020. Feasibility of brackish water and landfill leachate treatment by GO/MoS₂-PVA composite membranes. *Sci. Total Environ.* 745, 141088. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141088>
- Yan, L., Wang, Y., Xu, X., Zeng, C., Hou, J., Lin, M., Xu, J., Sun, F., Huang, X., Dai, L., Lu, F., Liu, Y., 2012. Can Graphene Oxide Cause Damage to Eyesight? *Chem. Res. Toxicol.* 25, 1265–1270. <https://doi.org/10.1021/tx300129f>
- Yang, Y.-H., Bolling, L., Priolo, M.A., Grunlan, J.C., 2013. Super Gas Barrier and

- Selectivity of Graphene Oxide-Polymer Multilayer Thin Films. *Adv. Mater.* 25, 503–508. <https://doi.org/10.1002/adma.201202951>
- Yao, N., Li, C., Yu, J., Xu, Q., Wei, S., Tian, Z., Yang, Z., Yang, W., Shen, J., 2020. Insight into adsorption of combined antibiotic-heavy metal contaminants on graphene oxide in water. *Sep. Purif. Technol.* 236, 116278. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116278>
- Yeh, C.-N., Raidongia, K., Shao, J., Yang, Q.-H., Huang, J., 2015. On the origin of the stability of graphene oxide membranes in water. *Nat. Chem.* 7, 166–170. <https://doi.org/10.1038/nchem.2145>
- Yoo, B.M., Shin, H.J., Yoon, H.W., Park, H.B., 2014. Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers: Review. *J. Appl. Polym. Sci.* 131, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.39628>
- Yoo, E., Zhou, H., 2011. Li-Air Rechargeable Battery Based on Metal-free Graphene Nanosheet Catalysts. *ACS Nano* 5, 3020–3026. <https://doi.org/10.1021/nn200084u>
- Yu, C., Shi, L., Yao, Z., Li, D., Majumdar, A., 2005. Thermal Conductance and Thermopower of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube. *Nano Lett.* 5, 1842–1846. <https://doi.org/10.1021/nl051044e>
- Zanni, E., De Bellis, G., Bracciale, M.P., Broggi, A., Santarelli, M.L., Sarto, M.S., Palleschi, C., Uccelletti, D., 2012. Graphite Nanoplatelets and *Caenorhabditis elegans*: Insights from an in Vivo Model. *Nano Lett.* 12, 2740–2744. <https://doi.org/10.1021/nl204388p>
- Zeng, Z., Yu, D., He, Z., Liu, J., Xiao, F.-X., Zhang, Y., Wang, R., Bhattacharyya, D., Tan, T.T.Y., 2016. Graphene Oxide Quantum Dots Covalently Functionalized PVDF Membrane with Significantly-Enhanced Bactericidal and Antibiofouling Performances. *Sci. Rep.* 6, 20142. <https://doi.org/10.1038/srep20142>
- Zgonc, 2020. Ersatz-Filterkartusche zu Wasser-Schutzfilter 6693. Verfügbar in: https://www.zgonc.at/at/pd/Ersatz-Filterkartusche-zu-Wasser-Schutzfilter-6693_p_8528 [Abgerufen am 19.12.2020].
- Zhang, D., Luo, W., Yuan, J., Li, G., Luo, Y., 2017. Effects of woody peat and superphosphate on compost maturity and gaseous emissions during pig manure composting. *Waste Manag.* 68, 56–63. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.05.042>
- Zhang, J., Gong, J.L., Zenga, G.M., Ou, X.M., Jiang, Y., Chang, Y.N., Guo, M., Zhang, C., Liu, H.Y., 2016. Simultaneous removal of Humic acid/Fulvic acid and Lead from landfill leachate using Magnetic Graphene Oxide 62.
- Zhang, Q., Wang, Y.C., Bailey, C.G., Yuen, R.K.K., Parkin, J., Yang, W., Valles, C., 2018. Quantifying effects of graphene nanoplatelets on slowing down combustion of epoxy composites. *Compos. Part B Eng.* 146, 76–87. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.03.049>
- Zhang, R., Gu, J., Wang, X., Li, Y., Liu, J., Lu, C., Qiu, L., 2019. Response of antibiotic resistance genes abundance by graphene oxide during the anaerobic digestion of swine manure with copper pollution. *Sci. Total Environ.* 654, 292–299. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.094>
- Zhang, W., Wang, C., Li, Z., Lu, Z., Li, Y., Yin, J.-J., Zhou, Y.-T., Gao, X., Fang, Y.,

- Nie, G., Zhao, Y., 2012. Unraveling Stressinduced Toxicity Properties of Graphene Oxide and the Underlying Mechanism. *Adv Mater* 7.
- Zhang, X., Shen, Q., Zhang, Xiaoyan, Pan, H., Lu, Y., 2016. Graphene oxide-filled multilayer coating to improve flame-retardant and smoke suppression properties of flexible polyurethane foam. *J. Mater. Sci.* 51, 10361–10374. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0247-3>
- Zhang, Y., He, Y., 2006. Co-composting solid swine manure with pine sawdust as organic substrate. *Bioresour. Technol.* 97, 2024–2031. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.10.004>
- Zhang, Y., Jiang, H., Li, F., Xia, Y., Lei, Y., Jin, X., Zhang, G., Li, H., 2017. Graphene oxide based moisture-responsive biomimetic film actuators with nacre-like layered structures. *J. Mater. Chem. A* 5, 14604–14610. <https://doi.org/10.1039/C7TA04208F>
- Zhang, Y., Tan, Y.-W., Stormer, H.L., Kim, P., 2005. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature* 438, 201–204. <https://doi.org/10.1038/nature04235>
- Zhang, Z., Zhang, W., Hu, X., Li, K., Luo, P., Li, X., Xu, W., Li, S., Duan, C., 2020. Evaluating the Efficacy of Point-of-Use Water Treatment Systems Using the Water Quality Index in Rural Southwest China. *Water* 12, 867. <https://doi.org/10.3390/w12030867>
- Zhao, J., Wang, Z., White, J.C., Xing, B., 2014. Graphene in the Aquatic Environment: Adsorption, Dispersion, Toxicity and Transformation. *Environ. Sci.* 62.
- Zhao, Q., Liang, Y., Ren, Lei, Yu, Z., Zhang, Z., Ren, Luquan, 2018. Bionic intelligent hydrogel actuators with multimodal deformation and locomotion. *Nano Energy* 51, 621–631. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.07.025>
- Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J.W., Potts, J.R., Ruoff, R.S., 2010. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* 22, 3906–3924. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>

Anhang

Anhang 1 Vergleich von Wasserfilter für den privaten Hausanschluss (Eigene Darstellung).....	83
Anhang 2 Wasserfilter der Marke Grünbeck für einen Hausanschluss (Bauhaus, 2020d).....	84
Anhang 3 Filtermembran der Marke Grünbeck (Bauhaus, 2020j)	84

Bezeichnung	Material	Preis [€]	Gewicht [kg]	Quelle
Grünbeck Feinfilter Boxer KD ¾"	Messing, Kunststoff	179,00	1,65	Bauhaus, 2020a
Grünbeck Feinfilter Boxer KD 1"	Messing, Kunststoff	174,90	1,96	Bauhaus, 2020b
Grünbeck Feinfilter Boxer KD 1 ¼"	Messing, Kunststoff	164,00	1,833	Bauhaus, 2020c
Grünbeck Feinfilter Boxer K ¾"	Messing, Kunststoff	144,00	1,003	Bauhaus, 2020d
Grünbeck Feinfilter Boxer K 1 ¼"	Messing, Kunststoff	149,00	1,498	Bauhaus, 2020e
Grünbeck Rückspülfilter Boxer R ¾"	Messing, Kunststoff	139,90	1,408	Bauhaus, 2020f
Grünbeck Rückspülfilter Boxer R 1"	Messing, Kunststoff	139,00	1,85	Bauhaus, 2020g
Grünbeck Rückspülfilter Boxer R 1 ¼"	Messing, Kunststoff	139,00	2,1	Bauhaus, 2020h
Einhebelfilter BWT E1 HWS 1"	Keine Angabe	249,00	4,0	Bauhaus, 2020i
Hauswasser-Station HS10S ½"	Messing, Kunststoff	379,00	4,0	Hornbach, 2020
Hauswasser-Station HS10S ¾"	Messing, Kunststoff	379,00	4,1	Hornbach, 2020
Hauswasser-Station HS10S 1"	Messing, Kunststoff	379,00	5,7	Hornbach, 2020
Hauswasser-Station HS10S 1 ¼"	Messing, Kunststoff	379,00	6,3	Hornbach, 2020
Hauswasser-Station HS10S 1 ½"	Messing, Kunststoff	379,00	8,1	Hornbach, 2020
Hauswasser-Station HS10S 2"	Messing, Kunststoff	379,00	10,0	Hornbach, 2020
BWT Wasserrückspülfilter	Messing, Kunststoff	129,46	3,3	Hauswasserfilter.info, 2020
Cillit Hauswasserstation	Messing, Kunststoff	148,12	12,0	Hauswasserfilter.info, 2020
Metabo Hauswasserfilter	Messing, Kunststoff, Nylon	44,76	1,2	Hauswasserfilter.info, 2020
Mittelwert		226,34	4,0	

Anhang 1 Vergleich von Wasserfilter für den privaten Hausanschluss (Eigene Darstellung)



Anhang 2 Wasserfilter der Marke Grünbeck für einen Hausanschluss (Bauhaus, 2020d)



Anhang 3 Filtermembran der Marke Grünbeck (Bauhaus, 2020j)

