

## Abschlussbericht

BMBF-Forschungsvorhaben  
Förderkennzeichen 03X0091B

## Verbundvorhaben

## UMSICHT

- Abschätzung der Umweltgefährdung durch Silber-Nanomaterialien –
  - vom chemischen Partikel bis zum technischen Produkt

Teilvorhaben des Hohenstein Instituts für Textilinnovation gGmbH

Projektleiter. Dr. Jan Beringer

Autor und Projektwissenschaftler: Dr. Edith Claßen

Laufzeit des Vorhabens: 01.05.2010 – 30.04.2013

## Inhaltsverzeichnis

I.	Kurze Darstellung	1
	1. Aufgabenstellung	1
	2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	2
	3. Planung und Verlauf des Vorhabens	3
	4. Stand der Wissenschaft und Technik vor Projektbeginn	6
	5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen	9
II.	Eingehende Darstellung	10
	1.) Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele	
	Ergebnisse des Teilprojektes HI	10
	1.1.) Marktanalyse	10
	1.2.) Produkte mit AgNP	14
	1.3.) Herstellung von Referenztextilien	24
	1.4.) Prüfung der antimikrobiellen Wirksamkeit ausgewählter Textilien	29
	1.5.) Produktspezifische Gebrauchssimulation., Exposition in Luft, Staub und Abrieb	33
	1.6.) Ringversuch zur Ag-NP Analytik	73
	1.7.) Waschversuch mit realen Produkten	74
	1.8.) Gefährdungs- und Risikoabschätzung für Silbermaterialien an spezifischen, idealisierten Szenarien	78
	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	
	2.) Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	79
	3.) Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans	79
	4.) Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf den Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	79
	5.) Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf den Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	79
	6.) Veröffentlichungen	80

**7.) Tabellenverzeichnis**

Tab. 1	Matrix der Arbeitspakete und Projektpartner	4
Tab. 2	Liste der besuchten Gesamttreffen und Clustertreffen	4
Tab. 3	Durchgeführte Industrietreffen im Rahmen des Projektes Umsicht	5
Tab. 4	Reale Produkte mit Silber	14
Tab. 5	Parameter der UV/VIS-Messungen	17
Tab. 6	Parameter und Geräteeinstellungen der GF-AAS Messung	18
Tab. 7	Verwendete Aufschlussparameter	20
Tab. 8	Konzentrationen der verwendeten Kalibrierstandards	20
Tab. 9	Grundeinstellungen der ICP-MS Messung	21
Tab. 10	Silbergehalt der realen Produkte	21
Tab. 11	Übersicht textiles Rohmaterial	25
Tab. 12	Parameter der Ausrüstung	25
Tab. 13	Übersicht über Eigenschaften von AgPure W	26
Tab. 14	Ausrüstungsparameter für die Ausrüstung mit Ag-NP von Polyester und Baumwolle	27
Tab. 15	Verdünnungsstufen und Auswertungszeitpunkte	30
Tab. 16	Beurteilungskriterien für die antimikrobielle Wirksamkeit	31
Tab. 17	Antimikrobielle Wirksamkeit der realen Produkte	32
Tab. 18	Zusammensetzung des Referenzwaschmittels 1 ohne optischen Aufheller [17] DIN EN ISO 105 C12:2006 „Textilien – Farbechtheitsprüfungen – Teil C12: Farbechtheit gegen industrielle Wäsche“	35
Tab. 19	Waschverfahren gemäß DIN EN ISO 105-C12 – 2S [18]	36
Tab. 20	Modifikation des Waschverfahrens DIN EN ISO 105 C12 – 2S [18]	38
Tab. 21	Zusammensetzung des Referenzwaschmittels 2 [19]	39
Tab. 22	Waschflotte für Haushaltswäsche [19]	39
Tab. 23	Parameter der Waschvorgänge	40
Tab. 24	Waschanleitung für das Waschverfahren für farbige Arbeitskleidung gemäß DIN EN ISO 15797[22]	42
Tab. 25	Modifikation des Waschverfahrens DIN EN ISO 15797 [22]	43
Tab. 26	Silbergehalt Polyester (100ppm) ungewaschen und nach 1-5 Wäschen (Industriewäsche DIN EN ISO 105 C12, 75 °C)	44
Tab. 27	Wasserproben für DLS-Analytik	48
Tab. 28	Ergebnisse der DLS und der UV/Vis-Spektroskopie für Probe 1A, 1B und 1C, in Klammer ist die optische Weglänge (Küvettdicke) der spektroskopischen Messung angegeben	49
Tab. 29	Ergebnisse der UV/Vis-Spektroskopie und die sich mit Hilfe des Berechnungs- programms daraus ergebenden theoretischen Größen und Konzentrationen an Ag-Partikel für Probe 1A, 1B und 1C	51
Tab. 30	Ergebnisse der DLS und der UV/Vis-Spektroskopie für Probe 2A und 2B	51
Tab. 31	Übersicht über die Vorbereitung der Probetextilien und die verwendeten Begleitgewebe	56
Tab. 32	Messergebnisse der maximalen Extinktion (UV/VIS) der Probetextilien 1-8 vor und nach dem Waschgang	57
Tab. 33	Textillose Waschgänge und dazwischen verwendete Spülverfahren	60
Tab. 34	Einzelwerte der mittels GF-AAS analysierten Waschwasserkonzentration nach den verschiedenen Waschgängen	61
Tab. 35	Textilkonzentration (ICP-MS) des ausgerüsteten Polyester- (PES) und Baumwollgewebes (BW) nach mehreren Waschgängen	62
Tab. 36	Variation der Waschparameter	64
Tab. 37	Versuchsdesign der Waschversuche unter statistischer Variation der Parameter, Center Points in rot	65
Tab. 38	Ergebnisse der einzelnen Waschdurchgänge nach dem 1. Waschgang	66
Tab. 39	Einzelwerte und Mittelwert der mittels GF-AAS bestimmten Waschwasserkonzentration der ersten vier Waschgänge	67
Tab. 40	Ergebnisse der einzelnen Waschdurchgänge nach dem 1. Waschgang	68
Tab. 41	Spezifikation für die Bezugswaschmaschine Typ A	71
Tab. 42	Spezifikation zum Waschverfahren 6N für die Bezugswaschmaschine Typ A [29]	72
Tab. 43	Textilkonzentration vor und nach dem Waschgang	72
Tab. 44	Ermittelte Silberkonzentration verschiedener realer Textilprodukte nach mehreren Waschgängen	74

**Abbildungsverzeichnis**

Abb. 1	Übersicht über Ziele, Struktur und Vorgehensweise des Vorhabens	1
Abb. 2	Silberhaltige Produkte und deren Verwendungsbereiche in Deutschland	10
Abb. 3	Ag-NP-haltige Produkte und deren Verwendungsbereiche (Deutschland)	11
Abb. 4	Hauptmaterialien für Nanofunktionalisierung von Oberflächen [5]	12
Abb. 5	Schematische Darstellung des CIE L*a*b*-Farbraum und L*a*b*-Farbraum [35]	16
Abb. 6	Vergrößerung von Faseroberfläche mit Partikeln im Nanometer und Mikrometer Bereich (Produkt 1)	22
Abb. 7	Vergrößerung der Gewebeoberfläche (Wischtuch1) sowie Faseroberfläche einzelner Fasern (Produkt 1)	22
Abb. 8	Oberflächen von Fasern (mit Nanosilber ausgerüstet) (Produkt 5)	22
Abb. 9	Oberflächen der Fasern (mit Nanosilber ausgerüstet) (Produkt 7)	23
Abb. 10	Faserquerschnitte von PES Faser mit Partikeln im Mikrometer- und Nanometerbereich (Produkt 15)	23
Abb. 11	Oberflächen von PES-Fasern mit Partikel im Mikrometer- und Nanometerbereich	24
Abb. 12	Verfärbung von Polyester und Baumwolle mit steigender Ag-NP-Konzentration in der Ausrüstungsflotte	27
Abb. 13	UV-VIS-Spektren für verschiedenen Konzentrationen auf PES	28
Abb. 14	Regressionsanalyse der Eichreihe für Ag-NP-Konzentration auf PES	28
Abb. 15	UV-VIS-Spektren für verschiedenen Konzentrationen auf Baumwolle	29
Abb. 16	UV/Vis Spektren iSys Ag auf Polyester und Baumwolle	29
Abb. 17	Silbergehalt und antimikrobielle Wirksamkeit verschiedener Produkte	32
Abb. 18	Farbliche Veränderung von Wasser mit steigender AgNP-Konzentration	33
Abb. 19	UV-VIS-Spektren für verschiedenen Konzentrationen auf PES	34
Abb. 20	Regressionsanalyse der Eichreihe für Ag-NP-Konzentration Wasser	34
Abb. 21	UV/Vis Spektren von Polyester (100ppm, im Neuzustand und nach Wäschen	44
Abb.22	UV/Vis Spektren der Wasch- und Spülwässer (Polyester, 100ppm, nach Industriewäsche DIN EN ISO 105 C12, 75 °C)	45
Abb. 23	UV/Vis Spektren Polyester (200ppm) im Neuzustand und nach Wäschen (Industriewäsche DIN EN ISO 105 C12, 75 °C)	45
Abb. 24	UV/VIS Spektren des Wasch- und Spülwassers von Polyester (200ppm) (Industriewäsche DIN EN ISO 105 C12, 75 °C)	46
Abb. 25	UV/VIS-Spektren von Baumwolle (200ppm) im Neuzustand und nach mehreren Wäschen (Industriewäsche DIN EN ISO 105 C12, 75 °C)	47
Abb. 26	UV/VIS-Extinktion von Ag-NP im Waschwasser nach verschiedenen Wäschen von Baumwolle (200ppm) (Industriewäsche DIN EN ISO 105 C12, 75 °C)	47
Abb. 27	Wasch- und Spülwasser von Baumwolle (200ppm) und Polyester (200ppm) nach Industriewäsche (DIN EN ISO 105 C12, 75 °C)	47
Abb. 28	Rückstände von ausgetrocknetem Waschwasser (Baumwolle, Waschwasser nach 1 Industriewäsche (DIN EN ISO 105 C12, 75 °C)	47
Abb.29	Transmissionsverläufe von Probe 1A (oben), 1B (mittig) und 1C (unten) als Ausgangssuspension (schwarz) sowie nach unterschiedlichen Filtrationsstufen: 0,45 µm (grün), 0,22 µm (orange) und 0,1 µm (lila); Probe 1A alle Messungen mit der 4 mm, Probe 1B mit der 50 mm und Probe 1C mit der 100 mm Quarzglasküvette	50
Abb. 30	Transmissionsverläufe von Probe 2A (oben) und 2B (unten) als Ausgangssuspension (schwarz) sowie nach unterschiedlichen Filtrationsstufen: 0,45 µm (grün), 0,22 µm (orange) und 0,1 µm (lila); Probe 2A und 2B alle Messungen mit der 50 mm Quarzglasküvette	52
Abb. 31	Abnahme des Extinktionsmaximums mit zunehmender Anzahl an Waschzyklen (Industriewäsche nach DIN EN ISO 15797)	53
Abb. 32	Eichgerade zur Berechnung einer unbekanntenen Textilkonzentration anhand der Extinktionsmesswerte für PES	53
Abb. 33	Abnahme der Textilkonzentration für PES, berechnet aus der Gleichung der Eichgeraden (Industriewäsche DIN EN ISO 15797)	54
Abb. 34	Abnahme der Textilkonzentration für PES-RS, berechnet aus der Gleichung der Eichgeraden nach Kubelka-Munk	55
Abb. 35	Extinktionskurven (UV/VIS) der ungewaschenen und gewaschenen Proben 1-4	58
Abb. 36	Extinktionskurven der ungewaschenen und gewaschenen Proben 5-8	58
Abb. 37	Vergleich der Extinktionskurven der gewaschenen Proben 1-3 und 5-8	59
Abb. 38	Extinktionskurven der mitgewaschenen Einzelfaser-Bergeleitgewebe Polyester (PES) und Baumwolle (BW)	59

Abb. 39	Vergleich der tatsächlich gemessenen Silberkonzentrationen mit der aus den Kalibriergeraden berechneten Textilkonzentrationen	62
Abb. 40	Pareto Chart zur Untersuchung vorhandener Effekte bezüglich der absoluten Ag-Abnahme auf dem Textil	67
Abb. 41	Half-Normal-Plot für das Textilstück A	69
Abb. 42	Pareto Chart zur Untersuchung vorhandener Effekte bezüglich der prozentualen Silber-Abnahme auf dem Textilstück A	69
Abb. 43	Modelgrafik der prozentualen Silberabnahme auf dem Textilstück A über der Temperatur	70
Abb. 44	Ergebnisse eines Rundversuches zur AgNP-Analyse in Baumwolle und Polyester (100ppm AgNP)	74

## I. Kurze Darstellung

### 1. Aufgabenstellung

#### Gesamtziel des Vorhabens

Ziel des Vorhabens war es, für Silbernanopartikel (Ag-NP) grundlegende Daten zu Verhalten, Verbleib und Wirkung in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen zu erarbeiten sowie unter Berücksichtigung der Vorgehensweise nach REACH eine exemplarische Risikobewertung durchzuführen.

Ag-NP werden aufgrund ihrer bakteriziden Eigenschaften bereits in zahlreichen Produkten des täglichen Lebens eingesetzt, wobei steigender Verbrauch zu erwarten ist.

In diesem Projekt sollte in einem interdisziplinären Ansatz eine Brücke zwischen Grundlagenerarbeitung und Praxisrelevanz geschlagen werden. Hierzu wurden zum einen freie Ag-NP mit klar definierten Eigenschaften und zum anderen reale Ag-NP enthaltene Produkte, im speziellen Textilien in exemplarischen Nutzungsszenarien untersucht werden, um anschließend in einer Risikoanalyse zusammengeführt zu werden. Es sollten Methoden entwickelt werden, die den Nachweis von Ag-NP sowie die Beurteilung ihres ökotoxikologischen Gefährdungspotentials in relevanten Umweltmedien bzw. -kompartimenten ermöglichen.

Die Zusammenarbeit erfolgte in enger Kooperation zwischen Wissenschaft, Industrie und Umweltbehörden, um eine umfassende praxisrelevante Gefährdungsabschätzung zu ermöglichen und neue Erkenntnisse für die Entwicklung neuer, sicherer Produkte mit Ag-NP zu liefern. Die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse sollten vom Textil auf andere Produkte übertragbar sein.

#### Exemplarische Risikoabschätzung für Ag-NP unter Berücksichtigung der Vorgehensweise nach REACH auf Basis von erhobenen Daten zu Verhalten, Verbleib und Wirkung



Abb. 1 Übersicht über Ziele, Struktur und Vorgehensweise des Vorhabens

## Ziel des Teilprojektes des HI

Das HI war an verschiedenen Teilzielen des Gesamtprojektes beteiligt. Zum einen sollte eine Marktanalyse der Ag-NP haltigen Textilien in D durchgeführt werden, um Marktpotential und Entwicklungen von Ag-NP-haltigen Textilien auf dem Markt feststellen zu können. Weiterhin sollten über das HI typische Textilien mit Ag-NP vom deutschen Markt erworben werden. Ebenso war die Herstellung von Ag-NP-haltigen Textilien als Referenztextilien ein Arbeitsschwerpunkt. Diese Textilien sollten als standardisiertes Versuchsmaterial an Projektpartner weitergegeben werden. Die Funktionalität der Ag-NP-haltigen Textilien sollte durch die Überprüfung der antimikrobiellen Wirkung an realen Produkten sowie an Referenzmaterial im Neuzustand wie auch nach Waschen als Gebrauchsbelastung ermittelt werden. Der Austrag von Ag-NP aus den Textilien sollte durch Waschversuche und die Veränderung des Silbergehaltes der Textilien sowie im Waschwasser untersucht werden. Weiterhin sollten Daten für die Lebenszyklusanalyse von Ag-NP-haltigen Textilien ermittelt und an die Projektpartner weitergegeben werden.

Die beschriebenen Arbeiten am HI waren gemeinsam mit den Arbeiten der Projektpartner für die Erreichung des oben beschriebenen Gesamtzieles des Projektes notwendig.

## 2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.

In dem Gesamtprojekt arbeiteten Projektpartnern aus Unternehmen (CHT R. Beitlich GmbH, rent a scientist GmbH, Bremer Umweltinstitut GmbH, Ostthüringische Materialprüfungsgesellschaft für Textil- und Kunststoffe mbH), aus Universitäts- und Forschungseinrichtungen (UFT Uni Bremen, Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik Uni Dresden, FB Physik Uni Marburg, Stiftung Institut für Werkstofftechnik (IWT), Verfahrenstechnik der Werkstoffrückgewinnung, Uni Bremen,, Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und angewandte Ökologie; ) sowie Ministerien und Behörden (Fachbereich Boden als Ressource BGR, Umweltbundesamt FG IV, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Europäische Kommission: Joint Research Centre (JRC)). Durch diese Zusammensetzung waren eine optimale Abdeckung und Aufteilung der Projektinhalte und -ziele möglich. Alle Partner hatten Erfahrung in der Projektbearbeitung und konnten so in den zugewiesenen Arbeitspaketen ihre Kernkompetenzen einbringen.

Das Vorhaben wurde in dem BMBF-Call Nanonature beantragt. Ziel der Bekanntmachung war es, den Eintrag, die Verteilung, den Verbleib und die Wirkung von synthetischen Nanopartikeln und Nanomaterialien in der Umwelt zu erforschen. Durch die Forschungsergebnisse dieses Projektes sollte die Wettbewerbsfähigkeit wichtiger deutscher Textilindustrie ausgebaut sowie die Bedingungen für Gesundheit und Umwelt der Menschen verbessert werden. In diesem Projekt wurden zwei thematische Schwerpunkte der Ausschreibung aufgegriffen:

Schwerpunkt 2: Auswirkungen synthetischer Nanopartikel und -materialien auf die Umwelt

1. Charakterisierung von Partikeln, Agglomeraten, ihrer Mobilität und Transformation;
2. Adaption und Anwendung ökotoxikologischer Standardtestverfahren für Wasser, Sediment, Boden
3. Untersuchungen zur Funktionalität und zum Eintrag der Partikel in die Umwelt
4. Risikoabschätzung an realen Matrices

Schwerpunkt 3: Entwicklung von Messmethoden zur Charakterisierung von Nanopartikeln in der Umwelt

1. größenselektive Erfassung des Silbergehaltes im Abrieb beim Gebrauch
2. Analyse von Größe, Form, Oberflächenbeschaffenheit und Art der Partikel in den relevanten Umweltmatrices (Luft, Staub, Wasser, Sediment)
3. Entwicklung eines robusten, spezifisch auf die Charakterisierung von Silber unter realen Umweltbedingungen ausgelegten Messgerätes
4. Anpassung von ökotoxikologischen Standardtestverfahren an die Anforderungen bei der Anwendung von Nanopartikeln

Das gewählte Thema „Silber-Nanopartikel (Ag-NP)“ resultiert aus einer Literaturstudie (1). Danach wurden 2007 bereits 1.100 kg Nanosilber in umweltrelevanten Bereichen eingesetzt. Bis zum Jahre 2015 wurde ein signifikanter Anstieg der Einsatzmengen prognostiziert, wobei die

wesentlichen Zuwächse für Anwendungen mit Ag-NP erwartet werden. Dagegen waren zum Zeitpunkt der Antragstellung die Kenntnisse bezüglich Wirkung, Verhalten und Verbleib von Ag-NP in der Umwelt äußerst gering.

### 3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Bearbeitung des Gesamtprojektes war aufgrund der Anzahl an Projektpartnern unter drei Gesichtspunkten (Teilziele, s. Abbildung 1) geplant, die wiederum in verschiedene Teilaufgaben unterteilt wurden. Die Arbeitspakete konnten nur durch die Zusammenarbeit der Partner und durch einen stetigen Informationsaustausch zwischen den Partnern erfolgreich bearbeitet werden. Die im Antrag vorgesehene Planung war Grundlage der Bearbeitung. Der Gesamtprojektabschluss wurde jedoch verschoben, da Verzögerungen in der aktuellen Bearbeitung einzelner Arbeitspakete und Projektpartner eintraten und daher die Arbeiten nicht im vorgesehenen Zeitrahmen bearbeitet werden konnten. Deshalb wurde von einigen Partnern eine Projektverlängerung beantragt, um die vorgesehenen Arbeiten durchführen zu können. Das Teilprojekt des HI konnte in dem geplanten Zeitrahmen erfolgreich bearbeitet werden.

Folgende drei Teilziele wurden in dem Gesamtprojekt vorgesehen und bearbeitet:

Teilziel 1: Identifikation von Zusammenhängen zwischen spezifischen Nanomaterialeigenschaften und Verhalten sowie Wirkung

Erarbeitung von generellen Aussagen

1. Herstellung und chemische Charakterisierung von Ag-NP mit spezifischen Eigenschaften
2. Verhalten und Wirkung von Ag-NP mit spezifischen Eigenschaften

Teilziel 2: Untersuchung des Verbleibs, der Exposition und Wirkung von Silber in Verbrauchsprodukten (produktspezifische AgNP-Materialien)

1. Simulation nutzungsrelevanter Szenarien
2. Charakterisierung der Exposition
3. Charakterisierung von biologischen Effekten

Teilziel 3: Gefährdungs- und Risikoabschätzung für AgNP-Materialien

1. Lebenszyklusanalyse
2. Gefährdungs- und Risikoabschätzung

Die Bearbeitung aller Teilziele des Projektes durch die Projektpartner erfolgte nach dem unten dargestellten Arbeitsplan. Dieser Arbeitsplan gliedert sich in die drei Teilziele, denen einzelne Teilaufgaben und Arbeitspakete zugeordnet wurden. Diese sind auf vielfältige Weise untereinander miteinander verknüpft.

Zum Austausch und Diskussion der Ergebnisse wurden insgesamt sechs Gesamtprojekttreffen (Termine und Ort s. Tabelle 2), organisiert von der Gesamtprojektleitung Frau Prof. Filser (UFT, Universität Bremen), und drei Clustertreffen der Nanocare/Nanonature Projekte, organisiert von der Dechema e.V., in Frankfurt (Termine und Ort siehe Tabelle 3), besucht.



Tabelle 1: Matrix der Arbeitspakete und Projektpartner im Vorhaben UMSICHT.

Schwarz: Forschung, blau: Unternehmen, rot: Regulierung. Federführende Partner sind eingerahmt.

Nr.	Titel Arbeitspaket	OKO	HI	IME	UBA	TUDr	UM	IWT	vsw	BGR	BMU	JRC	BUI	CHT	RAS	GMPG	TRE	LAU
<b>1</b>	<b>Identifikation und Zusammenhänge zwischen spezifischen Nanomaterial-Eigenschaften und Verhalten sowie Wirkung: Erarbeitung von generellen Aussagen</b>																	
1.1	Herstellung und chemische Charakterisierung von Ag-NP mit spezifischen Eigenschaften																	
1.1.1	Herstellung spezifischer NM						X	X	X									
1.1.2	Charakterisierung der NM					X	X	X										
1.2	Verhalten und Wirkung von Ag-NP mit spezifischen Eigenschaften																	
1.2.1	Erarbeitung / Empfehlungen zur Herstellung stabiler Applikationslösungen					X	X	X										
1.2.2	Begleitanalytik zu AP 1.2.3, 2.3.1 – 2.3.2					X	X	X	X									
1.2.3	Wirkungsuntersuchungen mit Screening-Tests	X					X		X									
1.2.4	Verhalten von NM in Porenwasser, Waschwasser (Sorptions/Verlagerung)			X						X								
<b>2</b>	<b>Verbleib, Exposition und Wirkung von Silber in Verbrauchsprodukten (produktspezifische Ag-NP)</b>																	
2.1	Simulation nutzungsrelevanter Szenarien																	
2.1.1	Essentielle Vorarbeiten und Produktentwicklung		X											X	X	X	X	X
2.1.2	Prüfung der antimikrobiellen Wirksamkeit ausgewählter Textilien		X		X													
2.1.3	Produktspezifische Gebrauchssimulation		X		X								X					
2.1.4	Simulation des Kläranlagenpfades incl. Klärschlammverwertung			X														
2.2	Charakterisierung der Exposition																	
2.2.1	Erfassung der Exposition – Luft, Staub, Abrieb												X					
2.2.2	Erfassung der Exposition – Sediment, Boden									X								
2.2.3	Erfassung der Exposition in Flüssigkeiten, Suspensionen					X												
2.3	Charakterisierung von biologischen Effekten (Unterstützung durch AP 2.2.1 und 2.2.2)																	
2.3.1	Erfassung der Wirkung – Terrestrische Systeme, Sediment, Akkumulation	X		X														
2.3.2	Erfassung der Wirkung – Aquatische Systeme	X		X	X													
<b>3</b>	<b>Gefährdungs- und Risikoabschätzung für Silbernanomaterialien an spezifischen, idealisierten Szenarien</b>																	
3.1	Lebenszyklusanalyse	X	X	X					X					X				
3.2	Gefährdungs- und Risikoabschätzung	X	X	X	X							X	X					
<b>4</b>	<b>Koordination des Gesamtverbands</b>																	
4	Gesamtkoordination	X																

Tab. 2 Liste der besuchten Gesamttreffen und Clustertreffen

Gesamttreffen	Ort	Datum
1. Gesamttreffen	Bremen	10.06.2010
2. Gesamttreffen	Marburg	10.-11.02.2011
1. Clustertreffen	Frankfurt	10.-11.05.2011
3. Gesamttreffen	Hannover	28.-29.09.2011
4. Gesamttreffen	Frankfurt	12.03.2012
2. Clustertreffen	Frankfurt	12.-13.03.2012
5. Gesamttreffen	Dresden	27.-28.09.2012
3. Clustertreffen	Frankfurt	14.-15.02.2013
6. Gesamttreffen	Berlin	14.-15.03.2013

Schon beim ersten Gesamttreffen in Bremen wurde deutlich, dass in der Projektkonstellation die Zeit für Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse sehr knapp war. Die Arbeitsbereiche der verschiedenen Partner in dem Projekt lagen sehr weit auseinander; dies erschwerte sehr stark die Diskussion der Ergebnisse, da zum einen grundlegende wissenschaftliche Diskussionen wie auch anwendungsorientierte Diskussionen aufkamen, die aufgrund des begrenzten Zeitrahmens nur begrenzt stattfinden konnten. Deshalb wurde zusammen mit der Projektkoordination beschlossen, ein sogenanntes Industrietreffen zu organisieren, an dem die Partner aus der Textilindustrie sowie Partner mit Schwerpunkt in der angewandten Forschung teilnahmen, um Aspekte der Produktentwicklung, der Entwicklung der Analytik in der Produktion sowie gebrauchorientierte Untersuchungen ausführlich besprechen und diskutieren zu können. Neben den Industrievertretern nahm auch das UBA an diesen Treffen teil, da gebrauchorientierte Messungen durchgeführt werden sollten und diese sehr gut in die Themenbereiche der Industriepartner integriert werden konnte. Es fanden sechs Industrietreffen, die vom HI organisiert und durchgeführt wurden, statt. Beim ersten Treffen war auch noch ein Vertreter des assoziierten Partners Lauffenmühle GmbH & CoKG anwesend. Diese Treffen fanden jeweils vor den Gesamttreffen bei verschiedenen Partnern statt und ermöglichten so den Einblick in die verschiedenen Arbeitsbereiche und technischen Prozessabläufe.

**Tab. 3 Durchgeführte Industrietreffen im Rahmen des Projektes Umsicht**

	Ort	Datum
1. Industrietreffen	HI, Bönningheim	06.08.2010
2. Industrietreffen	Marburg	09.02.2011
3. Industrietreffen	CHT R. Beitlich, Tübingen	19.09.2011
4. Industrietreffen	RAS GmbH, Regensburg	29.02.2012
5. Industrietreffen	OMPG GmbH, Rudolstadt	11.09.2012
6. Industrietreffen	Bremer Umweltinstitut GmbH, Bremen	07.03.2013

Auf den Industrietreffen wurden die Ergebnisse der einzelnen Partner ausführlich vorgestellt und diskutiert. Da auf den Gesamtverbundtreffen nur eine begrenzte Zeit für die Vorstellung der Ergebnisse zur Verfügung stand, wurde auf den Industrietreffen jeweils ein Schwerpunktbericht einer einzelnen Firma für das Gesamttreffen ausgewählt sowie eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen der Partner erstellt, die dem Gesamtkonsortium in dem folgenden Gesamttreffen vorgestellt wurde.

Am HIT wurde während des gesamten Projektes eine Analyse von Ag-NP-haltigen Produkten auf dem deutschen Markt durchgeführt. Dies war schwierig, da bisher keine Angaben zur Verwendung von Ag-NP auf den textilen Produkten notwendig und vorgeschrieben sind.

Für die beabsichtigten ökotoxikologischen Untersuchungen war es notwendig, Baumwolle aus kontrolliert biologischem Anbau für Referenztextilien zu verarbeiten. Dabei musste Rohware, die für weitere Ausrüstungen noch nicht behandelt und fixiert wurde, beschafft werden. Dies war in Deutschland nicht möglich und so musste auf einen Hersteller in den USA zurückgegriffen werden. Dies beanspruchte mehr Zeit und Aufwand als vorgesehen.

Bei den Ausrüstungen am Foulard mit den Ag-NP wurden die Walzen der Beschichtung am Foulard erheblich und diese mussten in der Mitte des Projektes neu gummiert werden. Dies führte zu kurzfristigen Verzögerungen in der Herstellung und bei der Bereitstellung von Untersuchungsmustern an Projektpartner.

Nach der Beschaffung von Textilien vom Markt wurden diese auf ihren Silbergehalt hin analytisch untersucht und die antimikrobielle Wirkung bestimmt. Anschließend wurde die Gebrauchstauglichkeit der Textilien mit verschiedenen Waschprozessen untersucht.

Es wurden Referenztextilien für die umfangreichen Waschuntersuchungen und die Projektpartner hergestellt, an denen der Silbergehalt und die antimikrobiellen Wirksamkeit bestimmt wurde sowie umfangreiche Untersuchungen zur Gebrauchstauglichkeit durchgeführt wurden. Dabei zeigte sich bei den Referenztextilien, dass eine Beschichtung von Polyester und Baumwolle mit den auf dem Markt vorhandenen Bindersystemen schwierig ist. Es wurden umfangreiche Optimierungsversuche durchgeführt; diese führten aber nicht zu einer Verbesserung der Waschstabilität.

Es wurden verschiedenen analytische Verfahren (ICP-MS; AAS; UV-VIS; farbmtrische Bestimmung) für die Textilien und Wasserproben auf die Anwendbarkeit und Messgenauigkeit untersucht. Es wurde untersucht, ob mit UV-VIS –Spektroskopie und Farbmessung des Textils, die in der Industrie vor Ort einfach und schnell durchführbar sind, der Silbergehalt bestimmt werden kann. ICP-MS und AAS erfordern bei der Silbergehaltsbestimmung einen Aufschluss der textilen Proben, der zeitaufwändig ist. Diese Analytik steht in der Industrie auch nicht routinemäßig zur Verfügung und bedeutet einen hohen Aufwand.

Feste Proben wie Textilien müssen für die Analytik mittels ICP-MS und AAS aufgeschlossen werden, um den Ag-Gehalt bestimmen zu können. Aufgrund der geringen Menge an Ag-NP in den Textilien musste die Aufschlussmethode verbessert werden. Es wurden Rundversuche unter den Industriepartnern durchgeführt.

Es wurden umfangreiche Waschuntersuchungen und Optimierungen bei der Durchführung der Versuche durchgeführt. Aufgrund der umfangreichen Probenanzahl aufgrund der zu berücksichtigenden Parameter wurde die Versuchsplanung und Auswertung mit Design Expert durchgeführt.

#### 4. Stand der Wissenschaft und Technik vor Projektbeginn

Nanomaterialien finden sich in zahlreichen Verbraucherprodukten (39), wobei über mögliche Wirkungen auf die Umwelt nur wenig bekannt ist (43, 60). Am besten ökotoxikologisch untersucht sind bisher die Fullerene und Titandioxid, wobei die Wirkung fast ausschließlich an aquatischen Organismen geprüft wurde (8, 16). Das Fehlen von Daten ist für Ag-NP besonders problematisch, da die bekannte antimikrobielle Wirkung von Ag<sup>25</sup> in Umweltmedien essenzielle Abbauprozesse erheblich stören können.

##### *Verwendung von Ag-NP*

Der Einsatz von Ag-NP in Gebrauchsgegenständen steigt zunehmend (39) und besitzt ein beträchtliches wirtschaftliches Potential, wodurch aber auch eine zunehmende Umweltbelastung zu erwarten ist. 2007 wird die Einsatzmenge von biozodem Silber in kommerziellen Produkten in Deutschland auf 8.000 kg Ag geschätzt, wobei ca. 1.100 kg auf den Verbrauch von Nanosilber zurückgehen. Ein hoher Anteil fällt dabei auf den Einsatz in der Textilindustrie. Ziel der Ausrüstung mit Ag-NP ist die antimikrobielle Wirkung sowie die biochemische Inhibition unangenehmer Gerüche. 2009 befanden sich verschiedene Textilien mit Ag-NP aus Synthese- wie auch Naturfasern, in denen mit verschiedenen Ausrüstungsverfahren Ag-NP auf der Faser fixiert oder auch in diese integriert sind. Durch den Einsatz bei Sport- und Freizeitbekleidung lässt der Lebenszyklus der Produkte ein nicht unerhebliches Umweltexpositionspotential erwarten (Produktion, Abrieb beim Gebrauch, Waschvorgang, Entsorgung).

Eine Umwelt-Risikobewertung für Ag-NP konnte bisher nicht erfolgen, da die Expositionspfade nicht untersucht sind und die bisherige Datenlage zu gering war. Bisher bekannte Wirkungen in der Umwelt (s.u.) sind jedoch erst zu nehmen. Eine Beeinträchtigung der Mikroflora in Boden, Sediment und Wasser mit ihren nachgeschalteten Nahrungsnetzen und ökosystemaren Leistungen durch Ag-NP kann bisher nicht ausgeschlossen werden (36).

##### *Silber in der Umwelt*

Das Edelmetall Silber kommt in der Natur zumeist als gediegenes Silber und als monovalentes Ion vor und ist in der Umwelt unter normalen Bedingungen kein hoch mobiles Element (12). Durch sein hohes Bindungsvermögen wird Silber (Ag<sup>+</sup>) sehr schnell von gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen (DOC) komplexiert bzw. an der Mineralmatrix sorbiert. Hierbei führen längere Kontaktzeiten mit der adsorbierenden Phase zu einer Immobilisierung der Silberionen (23). Ähnliches gilt auch für Silber-Nanomaterialien, welche in der Umwelt relativ schnell zu größeren Partikeln koagulieren und an Organomineralpartikel adsorbieren. Zudem wird angenommen, dass Silber-Nanopartikel sehr schnell mit einer Schutzschicht aus u.a. AgS und DOC überzogen werden, welche die Desorption von Silberionen weiter reduziert. Insgesamt ist jedoch noch sehr wenig über das Verhalten von Silber-Nanomaterialien in Böden und Sedimenten bekannt.

##### *Herstellung und Analytik von Ag-Np*

Metallische NP werden hauptsächlich mit nasschemischen Verfahren in Lösungen oder mittels Aerosoltechnologie (z.B. Flammenpyrolyse) hergestellt (7). Zu den zahlreichen Möglichkeiten der Funktionalisierung gehören die Oberflächenmodifikation mit Polymeren oder Fluoreszenzfarbstoffen (61,42). Durch die Aufbringung auf Trägermaterialien wie TiO<sub>2</sub> können die Eigenschaften weiter modifiziert werden (56-58, 62,65).

Für die Analytik von Nanopartikeln in Flüssigkeiten werden u.a. die statische Lichtstreuung (SLS), die dynamische Lichtstreuung (DLS) und seit neuestem die dynamische Ultramikroskopie (DUM) eingesetzt. Neben den bekannten Gasadsorptions- und Reaktionsmethoden für Nanopartikel (BET, TPR etc.) lassen sich mit Hilfe der Spektroskopie im ultravioletten (UV) und sichtbaren (VIS) Bereich Metall-Nanopartikel durch ihre Plasmonen-Resonanz charakterisieren, die eine vom Material abhängige charakteristische Adsorptionswellenlänge hervorruft (27, 63). Trotz der aktuellen Fortschritte bei methodischen Entwicklungen zum Nachweis von NP (z.B. 26) ist eine zuverlässige Analytik von Ag-NP lediglich unter optimalen Bedingungen, frei von Störeinflüssen, möglich. Eine Bewertung der Exposition von Ag-NP in der Umwelt erfordert aber einen sicheren Nachweis in relevanten Flüssigkeiten und damit eine Messmethodenentwicklung.

### *(Öko)toxikologische Wirkung und Einfluss der Umgebungsbedingungen*

Die Wirkung von Ag-NP beruht wie auch bei nicht kolloidalem Silber auf der drastischen toxischen Wirkung auf Mikroorganismen, verursacht durch Silberionen (z.B. 37). Ag-NP sind jedoch aufgrund der großen Oberfläche im Verhältnis zur Masse ungleich effektiver. Ferner können die Partikel direkt die Zellwände angreifen, so dass die Ionen leichter in die Zellen gelangen und dort ihre Wirkung entfalten können. Durch Aufnahme der Partikel kann mehr Silber von den Zellen internalisiert werden als bei vergleichbarer Exposition von Silberionen. Neben der Größe beeinflussen auch die Ladung und Form der Partikel wie auch die Art der verwendeten Stabilisatoren die antibakterielle Wirkung (6,24). Diese Erkenntnisse basieren im Wesentlichen auf *in vitro* Studien aus dem Bereich der medizinischen Hygiene und Toxikologie und haben daher wenig Umweltrelevanz.

Zu ökotoxikologischen Wirkungen von Ag-NP auf Organismen in Gewässern, Sedimenten oder Böden gibt es bisher nur sehr wenige Untersuchungen. Die durch das Ag verursachte Mortalität von Daphnien ist bei NP viermal höher als bei mikroskaligem Silber, und höhere Konzentrationen bewirken zudem eine Reduktion der Größe der Tiere (14). Embryonen des Zebrafisches nehmen Ag-NP über passive Diffusion auf und zeigen besonders in frühen Stadien mit steigenden Konzentrationen anwachsende Deformationsraten. Oberhalb einer Konzentration von 0,19 nM erfolgt eine Zunahme der Mortalität (22).

Untersuchungen mit verschiedenen Fischarten und Daphnien belegen, dass verschiedene Silberverbindungen akkumulieren können, wobei das Ausmaß vom Organismus und den Umgebungsbedingungen (z.B. Konzentration an Salz, NOM, Huminsäuren) (15, 29,38) abhängt. Bestimmte Pflanzen können als Hyperakkumulatoren von Silber agieren und speichern dabei das Metall im eigenen Gewebe in Form von Nanopartikeln (17). Die Bioakkumulation von Ag-NP und ihre Anreicherung über die Nahrungskette wurden dagegen bislang noch nicht untersucht.

### *Emission aus realen Produkten*

Sämtliche der oben dargestellten Untersuchungen fanden unter Laborbedingungen mit Ag-NP-Lösungen statt. Studien zu möglichen Umwelteffekten von Ag-NP in Produkten existieren bis jetzt noch nicht.

Mit Ag-NP ausgerüstete Textilien werden in verschiedensten Bereichen eingesetzt (Bekleidung, Arbeitskleidung, Heimtextilien, Medizin- und technische Textilien). Es ist anzunehmen, dass Ag-NP-haltigen ultrafeine Aerosole, die bereits als arbeitsmedizinisches Problem beschrieben werden (2), bei Produktionsschritten in das Umweltmedium gelangen können. Die Gebrauchsbeanspruchung von Textilien kann zu einer Beeinträchtigung wie auch zu einem Verlust der Ausrüstung, insbesondere der Ag-NP, führen und hängt vom Anwendungsbereich ab. Gebrauchsdauer, Umwelteinflüsse, mechanische und thermische Einflüsse sowie Feuchtigkeit können zur Alterung der Textilien und auch der verwendeten Fasern und Ausrüstungschemikalien führen. Eine Freisetzung von Partikeln, die Nanosilberstrukturen enthalten können, in die Luft ist damit bei der Nutzung zu erwarten. Nähere Informationen liegen hier jedoch nicht vor (1).

Charakteristische Einflüsse bei der Wäschepflege sind Waschverfahren und Temperatur, Wasserhärte, Art und Konzentration des Waschmittels, Belasung sowie Art und Temperatur der Trocknung. Grundsätzlich muss zwischen Haushaltswäsche und der -stärker belastenden-gewerblichen Wiederaufbereitung unterschieden werden. Die Stabilität bzw. der Austrag von Ag-NP in die Kläranlage ist sehr unterschiedlich und kann innerhalb weniger Waschgänge bis nahezu 100% betragen (3).

Eine ausreichende Charakterisierung der Expositionssituation in verschiedenen Umweltmedien kann zurzeit nicht erfolgen, da verlässliche Messmethoden für die Charakterisierung von Größe, Form und Oberflächenbeschaffenheit von Ag-NP im Hinblick auf Umweltmedien fehlen.

Informationen bezüglich einer Beeinflussung der Reinigungsleistung von Kläranlagen spezifisch durch Silbernanomaterialien liegen bislang nicht vor. Untersuchungen mit löslichen bzw. schwerlöslichen Silberverbindungen ergaben, dass die Atmungsleistung von Klärschlamm in Gegenwart von AgNO<sub>3</sub>, AgCl bzw. Ag<sub>2</sub>S beeinträchtigt sein kann (34), wohingegen bei Silberabfall aus der Fotoindustrie bis zu einer getesteten Konzentration von 100 mg Ag/L kein Einfluss auf den Faulungsprozess (33) und bis zu einer Testkonzentration von 1,85 mg Ag/L kein Effekt auf

die Reinigungsleistung einer Kläranlage (Abbau von organischer Substanz; Sulfat- und Ammoniumoxidation) detektiert wurde (32). Werden die Wirkstoffkonzentration unter Berücksichtigung entsprechender Sicherheitsfaktoren Silberkonzentration im Klärschlamm gegenübergestellt, ist eine Beeinträchtigung von Kläranlagen nicht gänzlich auszuschließen (25). Da zumindest Silberionen stark sorbieren, ist ein Transfer von sorbiertem Silber im Rahmen der Verwertung von Klärschlamm auf Boden wahrscheinlich. Dabei ist zu bedenken, dass der organische Anteil abgebaut wird und somit eine Freisetzung des gebundenen Silbers stattfindet. Als Folge ist eine Anreicherung im Boden und verzögert eine toxische Wirkung bzw. eine Verlagerung in das Grundwasser nicht auszuschließen.

#### *Gefährdungs- und Risikoabschätzung*

Wie für andere Nanomaterialien auch, sind die Untersuchungsmethoden im ökotoxikologischen Bereich bisher noch nicht ausgereift. Ergebnisse können deshalb nur schwer miteinander verglichen werden. Hinzu kommt, dass die Herstellung von Ag-NP mit gezielt variierten Eigenschaften oft nur in kleinen Mengen erfolgen kann, sodass eine experimentelle Überprüfung nach standardisierten Testrichtlinien nicht möglich ist. Dies erfordert eine Anpassung und Miniaturisierung von ökotoxikologischen Standardtests, insbesondere für Böden. Im Programm der OECD beschäftigt sich eine Arbeitsgruppe mit der Anpassung von Testguidelines an Nanomaterialien. Da das UBA in das OECD-Programm mit eingebunden ist, können die Ergebnisse aus dieser Arbeitsgruppe in das geplante Vorhaben eingehen. Des Weiteren sollen neue Erkenntnisse aus den Themenkomplexen 1 und 2 in internationale Diskussionen eingebracht werden.

Das Qualitätskriterium für Oberflächengewässer in Deutschland liegt für Silber bei 2 mg/Kg Schwebstoff. Dieses wurde bisher an 10-25% der Messstellen überschritten (5). Die mittlere Silberkonzentration im Schwebstoff liegt nach den bisher vorliegenden Daten bei 0,06-2,9 mg/kg. Diese Werte können jedoch nicht direkt auf Ag-NP übertragen werden. Je nach ermittelter Umweltverfügbarkeit von Ag-NP sollen die Einflussgrößen neu überdacht und ein Vorschlag zur Anpassung der Qualitätskriterien für Silber unter Einbezug der Ag-NP Exposition erarbeitet werden.

#### **Literaturverzeichnis**

##### Zitierte Literatur

1. Arbeitsgruppe „Textilien“ des BfR, Gesundheitliche Bewertung von Textilhilfsmitteln und -farbstoffen, 2006
2. Barig.A., Überblick zur Expositionssituation; BIA/BG-Symposium Allgemeiner Staubgrenzwert, 2002
3. Benn, T.M. & Westerhoff, P. *Environmental Science & Technology* 2008, 42 (11) 4133-4139
4. Blaser et al., *Science of the Total Environment* 2008, 390 (2-3), 396-409
5. BMU/UBA, *Umweltpolitik: Wasserwirtschaft in Deutschland Teil 2 – Gewässergüte*, 2006
6. Choi O & Hu, Z., *Environmental Science & Technology* 2008, 42, 4583-4588
7. Christian, P., *Ecotoxicology* 2008, 17(5), 326-343
8. Crane, M. & Handy, R., *Final Report – Watts and Crane Associates – Environmental Consultants*, 2007
9. DIN 38412-48, 2002
10. DIN 38412-L34, 1991
11. DIN Obmann NA 005-11-42-AA, 2008
12. Eisler, R., *Biological Report 32 and Contaminant Hazard Reviews Report 32*, US Department of the Interior, National Biological Service, Washington, D.C. (USA), 1997
13. Gabsch S., *VDI-Berichte Nr. 1901*, VDI Verlag Düsseldorf, 2005
14. Gaiser et al., *SETAC Europe 18<sup>th</sup> Meeting 2008*, Warswa
15. Glover, C.N. & Wood, C.M., *Aquatic Toxicology* 2005, 73 (4) 406-417
16. Handy, R., *Ecotoxicology* 2007, 17(4), 287-314
17. Harris, A.T. & Bali, R. *Journal of Nanoparticle Research* 2008, 10, 691-695
18. Lillemann et al., *A novel device to quantify ultrafine particles in urban air*, submitted to *Journal Aerosol Science*, 2008

19. ISO TC 24/SC4, 2008
20. ISO TC 299, 2008
21. Kumar, R., Howdle, S., Munstedt H., *Journal of Biomedical Materials Research, Part B- Applied Biomaterials* 2005, 75B (2), 311-319
22. Lee, K. et al., *ACS Nano* 2007, 1(2), 133-143
23. Li, J., Rate A., Gilkes, R.J., *Australian Journal of Soil Research* 2004, 42(1), 59-68
24. Lok, C.-N., *Journal of Biology and Inorganic Chemistry* 2007, 12, 527-534
25. Morones, J.R. et al., *Nanotechnology* 2007, 16(19), 2346-2353
26. Munoz, J. Et al., *Small* 2006, 2, 394-400
27. Mulvany, P., *Langmuir* 1996, 12(3), 788-800
28. Neumann-Hensel, H. & Melby K., *Journal of Soils and Sediments* 2006, 6(4), 201-207
29. Nichols, J.W. et al., *Aquatic Toxicology* 2006, 78(3), 253-261
30. OECD Working Party on Manufactured Nanomaterials WPNM, 2008
31. Pal, S.; Tak, Y.K. & Song, J.M., *Applied and Environmental Microbiology* 2007, 73(6) 1712-1720
32. Pavlostathis, S.G. & Maeng, S.K., *Environmental Toxicology and Chemistry* 1998
33. Pavlostathis, S.G. & Maeng, S.K., *Water Research* 2000, 34(3)
34. Ratte, H.T. Silberverbindungen: Umweltverhalten, Bioakkumulation, Toxizität 1998, Verlagsgruppe Hüthig, Jehle und Rehm, Landsberg
35. Ratte, H.T., *Environmental Toxicology and Chemistry* 1999, 18(1), 89-108
36. Senjen, R., Friends of the Earth 2007, <https://nano.foe.org.au>
37. Throbäck, I.N., *Microbiological Letter* 2007, 170, 189-194
38. Wood, C.M. et al. , *Aquatic Toxicology* 2002, 56(3), 197-213
39. Woodrow Wilson Datenbank, 2008, <http://nanotechproject.org>

## 5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Während der Projektlaufzeit und auch darüber hinaus besteht eine Zusammenarbeit mit dem Gesamtverband Mode & Textil in Berlin. Es fanden Treffen der Industrie und Verbraucherorganisationen statt, um das Thema Nanotechnologie und Mode zu diskutieren und die verschiedenen Standpunkte der Industrie und der Verbraucher zu diskutieren. Gemeinsam mit einem Vertreter des Gesamtverbandes fand eine Anhörung bei Bundestagsabgeordneten statt.

Weiterhin nahm das HI am Nanodialog der BASF teil. Dieser Nanodialog wurde von der BASF ins Leben gerufen, um mit Verbrauchern und der Industrie zu kommunizieren und neue Wege in der Kommunikation zu suchen. Es fanden Diskussionsrunden statt und Vertreter vom HI waren als Experten aus der Textilforschung beteiligt. Neben den Diskussionsrunden gab es in Berlin und Brüssel Pressegespräche als Abschlussveranstaltung.

Gemeinsam mit dem ITV Denckendorf organisieren die Hohenstein Institute ein jährlich stattfindendes Nanoforum für die Textilindustrie. Das Nanoforum soll die Textilindustrie über neue Trends der Textilausrüstung und aktuellen Forschungsschwerpunkten im Bereich der Nanotechnologie informieren.

Das HI nimmt regelmäßig an den Meetings der DECHEMA/VCI Working Group Responsible Production and Use of Nanomaterials teil.

## II. Eingehende Darstellung

### 1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

#### Ergebnisse des Teilprojektes HI

Das Unterprojekt des HIs bestand aus Arbeiten in Teilziel 2 (Verbleib, Exposition und Wirkung von Silber in Verbrauchsprodukten (produktspezifische Ag-NP)) sowie in Teilziel 3 (Gefährungs- und Risikoabschätzung für Silbernanomaterialien an spezifischen, idealisierten Substanzen).

Das Teilziel 2 ist wiederum in 3 Hauptarbeitspakete unterteilt: 1.) Simulation nutzungsrelevanter Vorarbeiten und Produktentwicklung; 2.) Charakterisierung der Exposition und 3.) Charakterisierung von biologischen Effekten. Das HI war nur an Arbeitspaketen des Hauptarbeitspaketes 1 (Simulation nutzungsrelevanter Vorarbeiten und Produktentwicklung) beteiligt und hatte in diesem Bereich die Federführung inne. Das Hauptarbeitspaket 1 bestand aus insgesamt 4 Unterarbeitspaketen und das HI war an 3 Unterarbeitspaketen federführend beteiligt.

Ziel dieses Arbeitspaketes war es, durch die Charakterisierung bestehender Ag-NP-haltiger Produkte essentielle Unterschiede der Produkte zu ermitteln und die Einflüsse der Herkunft der Ag-NP, der verwendeten Textilhilfsmittel sowie des textilen Grundmaterials sowie gebrauchsspezifische Einflüsse zu bestimmen, um so eine Basis der für weitere Untersuchungen relevanten Textilien zu beschaffen. Es wurden aktuelle Weiterentwicklungen und Forschungsaktivitäten, die zu neuen Ag-NP haltigen Produkten führten, einbezogen.

#### 1.1 Marktanalyse

Während der gesamten Projektlaufzeit wurde die Marktanalyse zu silberhaltigen Textilien mit Hauptaugenmerk auf AgNP-haltigen Produkten durchgeführt. Da es keine Auszeichnungspflicht für Ag-NP in Textilien gibt und daher oftmals keine Informationen vorlagen, wurde zuerst der Markt für Textilien mit Silber in allen Varianten betrachtet. Silber wird in verschiedenen Produkten aus unterschiedlichen Verwendungsbereichen eingesetzt (s. Abb.2).

The slide is titled "1. Marktanalyse Silberhaltige Textilien" and is divided into three columns representing different textile categories. Each column has a representative image and a list of products.

Heimtextilien:	Bekleidungs-textilien:	Technische Textilien:
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Matratzenschutzbezüge,</li> <li>• Decken</li> <li>• Bettwäsche</li> <li>• Vorhänge/Gardinen</li> <li>• Yoga-Matten</li> <li>• Teppiche</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Funktionsunterwäsche (Socken, Slips etc.)</li> <li>• Sportbekleidung (inkl. Socken und Schuheinlagen)</li> <li>• Outdoor T-Shirts</li> <li>• Jacken</li> <li>• Bekleidung für Allergiker</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Arbeitsschutzkleidung</li> <li>• Wischtücher, Feuchttücher</li> <li>• Medizinische Textilien (OP-Kittel, Mundschutz, Verbandmaterial etc.)</li> </ul>

Logos at the top: UMSICHT, Bundesministerium für Bildung und Forschung, HOHENSTEIN.

Slide number: No. 4

Vertical text on the left: folienxxx.ppt(a) | Folien Nr. 4; 24.10.2013 © Hohenstein Institute

Abb. 2 Silberhaltige Produkte und deren Verwendungsbereiche in Deutschland

Wird nur Ag-NP berücksichtigt, so unterscheiden sich die textilen Produkte und die Anwendungsbereiche nicht von denen mit Silber allgemein (s. Abb. 3). Die medizinischen Textilien wurden in diesem Projekt nicht weiterberücksichtigt, da hier zum einen andere Bestimmungen für das Inverkehrbringen von Produkten gelten und zum anderen aus therapeutischen Zwecken andere Konzentrationen und Verarbeitungen vorliegen können.

**1. Marktanalyse**  
**Ag-NP-haltige Textilien**

**Heimtextilien:**

- Matratzenschutzbezüge,
- Decken
- Bettwäsche
- Vorhänge/Gardinen
- Yoga-Matten
- Teppiche

**Bekleidungstextilien:**

- Funktionsunterwäsche (Socken, Slips etc.)
- Sportbekleidung (inkl. Socken und Schuheinlagen)
- Outdoor T-Shirts
- Jacken
- Bekleidung für Allergiker

**Technische Textilien:**

- Arbeitsschutzkleidung
- Wischtücher, Feuchttücher
- Medizinische Textilien (OP-Kittel, Mundschutz, Verbandmaterial etc.)

folienxxx.pptx | Folien Nr. 5, 24.10.2013 © Hohenstein Institute

**Abb. 3 Ag-NP-haltige Produkte und deren Verwendungsbereiche in Deutschland**

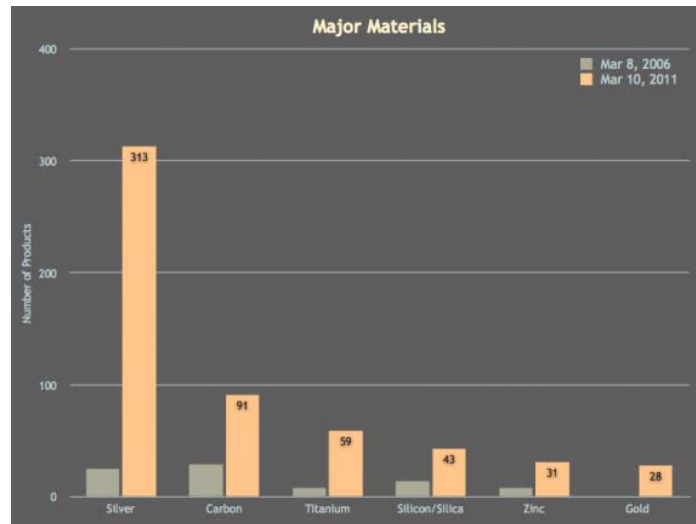
Die Marktanalyse wurde zweigleisig aufgezo-gen: zum einen wurden direkt Hersteller von Ag-NP kontaktiert und zum anderen Ag-NP-haltige Textilien auf dem Markt gesucht. Dabei musste festgestellt werden, dass bei Konfektionären und im Handel nicht immer Klarheit besteht, ob welche Silbervariante verwendet wurde und ob überhaupt Ag-NP im Produkt verwendet wurde.

Im Internet wurden 7 deutsche Firmen gefunden, die Nanosilber herstellen: Bio-Gate AG, Nanogate AG, germanworld, Nanoprotect GmbH, Particular GmbH, ras materials GmbH und die EPG Engineered nanoProducts Germany AG. Die Firma Bio-Gate AG bietet allerdings keine Nanosilber sondern Mikropartikel an [1-2], die Nanoprotect GmbH setzt ihr Produkt nur in Kosmetik ein [3] und auch die Particular GmbH hat derzeit keine textilen Kunden. Die Firma germanworld ist derzeit mit keiner aktuellen Internetadresse vertreten und angegebene telefonische Kontaktdaten verlaufen sich in einer unspezifischen Mailboxansprache. Von Seiten der EPG Engineered nanoProducts Germany AG kommt die Information, dass sie momentan nur einen Kunden hat, der in der Textilbranche tätig ist. Das Produkt Nanosilber wird bei der EPG generell für Beschichtungen von verschiedenen Substraten wie Stahl oder Textilien als Reagenz für antimikrobielle Wirksamkeit eingesetzt.[4] Laut telefonischer Auskunft stellt die Firma Nanogate AG kein Nanosilber mehr her. Ras materials GmbH produziert Ag-NP und ist ein Projektpartner dieses Projektes.

Die Suche nach nanosilberhaltigen Textilien wurde mit verschiedenen Suchbegriffen auf unterschiedlichen Internetportalen ([www.google.de](http://www.google.de), [www.yahoo.de](http://www.yahoo.de), [www.alibaba.com](http://www.alibaba.com), [www.globalsources.com](http://www.globalsources.com), [www.nanotechproject.org](http://www.nanotechproject.org), [www.productpilot.com/de](http://www.productpilot.com/de)) getätigt. Als Suchbegriffe fungierten „Textilien mit Nanosilber“, „Nano silver textile“, „Anbieter von silberhaltigen Textilien“ und „antimikrobielle Textilien“, „geruchshemmende Textilien“, sowie verschiedene Variationen und Modifikationen dieser Begriffe.



In der Woodrow Wilson Datenbank werden Produkte mit Nanotechnologie aus der ganzen Welt erfasst [5] Als Hauptmaterial für die Funktionalisierung der Oberfläche wird neben Carbon Silber angegeben (s. Abb. 4). Das größte Wachstumspotential haben Produkte mit Nanosilberfunktionalisierung. Im Jahr 2006 waren es unter 40 Produkte, im Jahr 2011 sind 313 Produkte in der Datenbank erfasst.



**Abb. 4** Hauptmaterialien für Nanofunktionalisierung von Oberflächen [5]

Im Mai 2012 waren in der Datenbank des Woodrow Wilson Centers weltweit insgesamt 244 Konsumprodukte gelistet, die Nanosilber enthalten. [6] Bei 19 dieser Produkte handelt es sich um Textilien, bei den übrigen Produkten handelt es sich um Kosmetikprodukte, Haushaltsgeräte, beschichtete Armaturen im Sanitärbereich, Zahnpasta, Zahnbürsten, Lebensmittelverpackungen, Computerzubehör etc.. Die textilen Einsatzgebiete reichen dabei von Neurodermitis-Bekleidung, über Funktionsunterwäsche, Socken, Sportbekleidung, Freizeit- und Arbeitsschutz, T-Shirts, Pullover, Hosen, bis hin zu Bettwäsche, Matratzenschutzbezügen, Wischtüchern und medizinischen Wundauflagen.

Insgesamt bieten auf dem Weltmarkt 25 deutsche Firmen silberhaltige Textilprodukte an. Die Silberkomponente kann in die Produkte prinzipiell auf unterschiedliche Weisen eingebracht werden. Dabei unterscheidet sich nicht nur allein die Applikationsart sondern auch die Silberkomponente selbst. Die antimikrobielle/geruchshemmende Wirksamkeit beruht allein auf der Freisetzung von Silberionen [7], daher wird das Funktionsmaterial häufig als Nitrat- oder Chloridsalz appliziert. In Neurodermitis-Bekleidung werden oftmals versilberte Fäden versponnen oder die textile Fläche mit Silber bedampft, weshalb derartige Bekleidung in der Regel einen silbrig-grauen Farbton aufweisen. Eine weitere Möglichkeit, wie die Silberkomponente eingebracht werden kann, stellt die Applikation von Silberpartikeln dar. Die Größe dieser Partikel kann durchaus sehr unterschiedlich sein: entweder werden Nano- oder Mikropartikel eingesetzt. Durch den Einsatz von Nanopartikeln allgemein wird sich erhofft die Gesamtmenge an Funktionspartikeln reduzieren zu können, aufgrund der deutlich erhöhten Reaktivität von Nanopartikeln. Die antimikrobiell/geruchshemmend ausgerüsteten Textilien können sich zudem nicht nur darin unterscheiden, welche Silberform eingesetzt wird, sondern auch in der Art der Ausrüstung und der Ausrüstungskonzentration. Die Ausrüstung kann entweder durch nachträgliche Applikation des Funktionsmaterials auf die textile Oberfläche erfolgen oder aber während des Faserspinnprozesses, wobei das Material fest in die Polymermatrix der Fasern eingebunden wird. Die dritte Variante stellt die Einarbeitung von versilberten Fäden in die textile Fläche dar. Typische Ausrüstungskonzentrationen von Silber bewegen sich in Abhängigkeit der Applikationsweise zwischen 5 und 300 ppm, bei Neurodermitis-Bekleidung werden ca. 15 g/m<sup>2</sup> eingesetzt.

Aus den Produktinformationen zu den entsprechenden Textilien lässt sich entnehmen, dass die meisten silberausgerüsteten Textilien die ionische Form enthalten. Von den 25 deutschen

Anbietern derartiger Textilien verwenden lediglich 4 (16 %) Nanosilber. Dadurch dass derzeit keine Kennzeichnungspflicht von Nano-Produkten besteht und die antimikrobielle Wirksamkeit nicht auf der Nanoskaligkeit der eingesetzten Partikel beruht, werden von Seiten des Anbieters oft keine Angaben über die verwendete Komponente getätigt; auf Nachfrage werden weitere Informationen gegeben, wobei die Marketingabteilung oftmals nicht genau Bescheid weiß, sondern die Frage erst weitergegeben wird an die Technikabteilung.

Generell ist auffällig, dass viele deutsche Anbieter derzeit bewusst auf den Einsatz von Nanosilber verzichten, sich sogar klar vom Einsatz des vermeintlich gefährlichen Nanosilber auf ihrer Homepage distanzieren seit in der Öffentlichkeit 2009 vor dem Einsatz von nanosilberhaltigen Produkten gewarnt wurde.[8-9] So wurden beispielsweise von der Firma Erima die Produktlinie Nano Line (Sportbekleidung, T-Shirts, Hosen etc.) und von der Firma Medima die Silver Line (Unterwäsche) im Jahr 2010 vom Markt genommen. Dieser Trend bestätigt sich auch international.

So konnten im Juni 2010 durch Eingabe des Suchbegriffs „nano silver“ auf dem Internetportal [www.globalsources.com](http://www.globalsources.com) noch 428 Produkte von insgesamt 151 Anbietern gefunden werden, im April 2012 nur noch 269 Produkte von 91 Anbietern. Im Bereich der Textilien wurden mit dem Suchbegriff „nano silver textile“ im Juni 2010 25 Produkte von 15 Anbietern gefunden. Dem gegenüber stehen im April 2012 nur noch 17 Produkte von insgesamt 9 Anbietern bei gleicher Suchbegriffeingabe. In der Nanodatenbank des BUND [10] sind aktuell 12 Produkte gelistet, die Nanosilber laut Herstellerangaben enthalten. Davon sind drei Produkte der Textilindustrie aus dem Bereich Bettwäsche. Diese Produkte wurden allerdings allesamt vor Jahresende 2011 in die Datenbank eingetragen, zumeist schon deutlich früher. Im Jahr 2012 gibt es bislang keine neuen Einträge mit Bezug zu Nanosilber.

Auf dem Markt sind Textilien mit Silber und Ag-NP, die meist außerhalb Europas hergestellt werden (Asien etc.), zu finden. Bei diesen Produkten fehlt jedoch auch meist die Angabe, welche Form des Silbers eingesetzt wurde. Es ist nicht festzustellen, wie hoch der konkrete Marktanteil dieser Produkte in Deutschland ist. Bekleidungstextilien werden heute vor allem im Ausland hergestellt und nur für technische und hoch spezialisierte Produkte ist heute noch eine Produktion in Deutschland oder Europa möglich und rentabel.

#### Literatur:

- [1] Bio-Gate AG, "Produktdatenblatt MikroSilver BG-Med", **2012**.
- [2] Bio-Gate AG, "Produktdatenblatt MikroSilver BG-Tec", **2012**.
- [3] Nanoprotect GmbH, [http://www.nanoprotect.de/agserie/ag\\_serie.html](http://www.nanoprotect.de/agserie/ag_serie.html), 3.5.2012.
- [4] EPG Engineered nanoProducts Germany AG, "Leistungskatalog: Die wichtigsten Technologien", **2012**.
- [5] Woodrow Wilson Datenbank, <http://www.nanotechproject.org>, 07.08.2012
- [6] Woodrow Wilson Center, "The Project on Emerging Nanotechnologies - A database of silver nanotechnology in Commercial Products", <http://www.nanotechproject.org/inventories/silver/>, 3.5.2012.
- [7] A. D. Russel, W. B. Hugo, "Antimicrobial activity and action of silver", *Progress in Medical Chemistry* **1994**, 31, 351-370.
- [8] WDR Fernsehen, "Gefährliche Funktionskleidung: Silbersocken", [http://www.wdr.de/tv/servicezeit/gesundheit/sendungsbeitraege/2009/0907/04\\_gefaehrliche\\_funktionskleidung.jsp](http://www.wdr.de/tv/servicezeit/gesundheit/sendungsbeitraege/2009/0907/04_gefaehrliche_funktionskleidung.jsp), 1.6.2010.
- [9] Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland, "Nano-Silber – der Glanz täuscht: Immer mehr Konsumprodukte trotz Risiken für Umwelt und Gesundheit", Studie, **2009**.
- [10] Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland e.V. (BUND), "Nanodatenbank", [http://www.bund.net/nc/themen\\_und\\_projekte/nanotechnologie/nanoprodukt Datenbank /produktsuche/](http://www.bund.net/nc/themen_und_projekte/nanotechnologie/nanoprodukt Datenbank /produktsuche/), 22.05.2012.

## 1.2 Produkte mit Ag-NP

Es wurden Textilien mit Ag und Ag-NP auf dem deutschen Markt und überwiegend deutschen Herstellern beschafft, die die verschiedenen Nutzungsbereiche der Textilien (z.B. Bekleidungstextil, Heimtextil) sowie die verschiedenen Fasermaterialien berücksichtigten.

Die Charakterisierung der Textilien bzgl. der Ag-NP erfolgte durch Untersuchung der Oberfläche der Textilien und der Fasern mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops. Weiterhin wurde der Silbergehalt der Textilien nach Mikrowellenaufschluss mit Hilfe der Elementaranalyse über ICP-MS realisiert.

Die realen Produkte enthalten laut Angaben der Hersteller Silber. Die Funktionalisierung von Textilien kann zum einen durch Integration in die Faser erfolgen oder durch nachträgliche Applikation auf die Oberfläche der Fasern oder textilen Flächen erfolgen. Die antimikrobielle Wirkung kann nur dann entfaltet werden, wenn das Silber des Produktes verfügbar ist. Silber, welches im Faserinneren vorliegt, ist nicht direkt zugänglich. In Tabelle 4 sind Informationen zu den realen Produkten aufgelistet. Bezüglich der Art der Ausrüstung (AgNP oder ionisches Silber) konnte oftmals keine Angabe gemacht werden; erst nach erneuter Anfrage und Weitergabe der Frage an die Produzenten und Zulieferer konnten z. T. Aussagen über die Verwendung von AgNP oder ionischem Silber gemacht werden.

**Tab. 4 Reale Produkte mit Silber**

Nummer	Material	Konstruktion	Ausrüstung	in Faser	Beschichtung	Verwendung
1	PES	Gewebe	mikroskaliges Ag	x		Breitwisch Tuch
2	PES	Gewebe	Ag-NP	x		Breitwisch Tuch
3	CO/PES	Gewebe	Silbernitrat	x		Arbeitsschutz
4	CO/PES	Gewirke	Silbernitrat	x		Arbeitsschutz
5	PES	Verbundstoff	Silbernitrat		x	Matratzenschutzbezug
6	CO/PES 60/40	Verbundstoff	Silbernitrat		x	Matratzenschutzbezug
7	PES/Lyocell 63/37	Verbundstoff	Silbernitrat		x	Matratzenschutzbezug
8	PES/Viskose 63/37	Verbundstoff	Silbernitrat		x	Matratzenschutzbezug
9	PES/PA 50/50	Vlies	Ag-NP	x	x	Microfaser Vliestuch
10	PES/PA/Silber 85/13/2	Gewirke	Welcron			Universal-Microfaser Silbergarntuch
11	außen: PES/PA 80/20 Innen: PU außen PES	mehrlagig	Welcron		x	Inkontinenzmatte
12	PES		Ag-Ionen	x		Bodenwischtücher/Reinigungstextilien
13	PES		Ag-Ionen	x		Bodenwischtücher/Reinigungstextilien
14	PES		Ag-Ionen	x		Bodenwischtücher/Reinigungstextilien
15	PA66	Gestrick	TWD Timbrelle Care	x		Socke
16	Lycra/PES-CM/PA 9/18/73	Gewebe	3XDRY-Technologie		x	Outdoorbekleidung
17	PES	Gestrick	RAS Masterbatch	x		Bekleidung
18	PES/PA 80/20		Ag-NP	x		Wisch Tuch
19	Cellulose	Gestrick	AgNO <sub>3</sub>	x		Socke
20	Cellulose	Nadelvlies	Ag-NP	x		Vlies
21	Cellulose	Nadelvlies	Ag-NP	x		Vlies

## Zur Charakterisierung verwendete analytische Methoden

Nachfolgend sind die Methoden, die zur qualitativen und quantitativen Analyse von Ag-NP verwendet wurden, vorgestellt werden. Dabei ist zu beachten, dass nicht alle Verfahren geeignet sind, um die Silberform zu identifizieren. Andere Verfahren sind zwar geeignet um AgNP qualitativ nachzuweisen, lassen jedoch keine quantitativen Aussagen zu. Für eine eindeutige aussagekräftige Bestimmung der Menge und Form des vorliegenden Silbers sind daher oftmals Kombinationen verschiedener Methoden notwendig.

### Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) zählt zu den optischen Analysenmethoden und wird zur qualitativen Detektierung von Strukturen eingesetzt, die kleiner als 200nm und mit optischen Lichtmikroskopen nicht mehr sichtbar sind. Objekte können so bis zu 100.000-fach vergrößert werden. Anstatt eines Lichtstrahles werden Elektronen verwendet, die in einem niedrigeren Wellenlängenbereich schwingen und eine Auflösung bis zu 1nm ermöglichen. Die Elektronen werden durch thermische Emission einer Glühkathode mit einem hochschmelzenden Metall (z.B. Wolfram) erzeugt. Über Hochspannung im Kilovoltbereich werden die Elektronen beschleunigt und anschließend über ein elektromagnetisches Linsensystem fokussiert. Der erzeugte Elektronenstrahl wird auf die Probe gelenkt und rastert die Oberfläche ab; dabei werden die auftreffenden Elektronen zurückgestreut (Primärelektronen) oder durch den Aufprall Elektronen aus der Probe freigesetzt (Sekundärelektronen). Über die Detektion, Messung und Auswertung der Elektronenausbeute und -streuung kann ein digitales Hell-Dunkel-Kontrastbild erzeugt werden. Damit der Elektronenstrahl nicht von Molekülen und Atomen der Umgebungsluft beeinträchtigt wird, findet die Messung im Hochvakuum statt. Textilien sind im Allgemeinen nicht-leitende Materialien und können durch den Elektronenbeschuss negativ aufgeladen werden, was zu einer Beeinträchtigung der Bildqualität führt. Aus diesem Grund werden nicht-leitende Materialien vor der Messung mit einem leitenden Metall wie Gold oder Palladium gesputtert.<sup>[1]</sup>

### Farbmetrik

Die mit AgNP ausgerüstete Oberfläche der rohweißen PES und CO-Ware zeigen eine bräunliche Verfärbung, deren Intensität abhängig von der AgNP-Konzentration ist. Farbmessinstrumente sind in der Textilindustrie weit verbreitet und daher wurde untersucht, ob die Messung der Farbe eine Aussage über die AgNP-Konzentration geben kann.

Bei der menschlichen Wahrnehmung von Farbe handelt es sich um eine subjektive Sinnesempfindung. Die Farbmetrik als Lehre der Maßbeziehungen der Farben untereinander lässt eine objektive Beurteilung von Farbe zu. Voraussetzung dafür ist, dass Farbe in Zahlenwerten (ähnlich kg oder m) definiert und gemessen werden kann. Über die drei Komponenten Farbton, Helligkeit und Sättigung ist dies realisierbar. Die Charakterisierung findet in einem sogenannten Farbraum statt, der gebräuchlichste ist der CIE-L\*a\*b\*-Farbraum. Dieser 3-dimensionale Farbraum wurde 1976 von der internationalen Beleuchtungskommission CIE entwickelt. Er setzt sich zusammen aus den Farbkoordinaten a\* und b\*, welche den Farbton und die Sättigung beschreiben, und der Helligkeit L\*. Die Koordinate a\* als Rot-Grün-Achse und die Koordinate b\* als Gelb-Blau-Achse bilden dabei einen horizontalen Farbkreis, wobei die Sättigung von innen nach außen zunimmt. In der Mitte des Kreises ist keine Buntheit vorhanden, dies entspricht einem neutralen Grau. Vertikal zu a\* und b\* verläuft durch die Mitte des Kreises die Helligkeit L\*. In dieser Achse lassen sich die unbunten Farben eindimensional beschreiben, während zur Beschreibung von bunten Farben drei Dimensionen nötig sind.<sup>[1, 2]</sup> Mit Messgeräten wie dem Data tool 600 Tm lassen sich im Spektralverfahren Messungen und Vergleiche von Farben durchführen. Dabei werden Körper mit Norm-Licht, z. B. Tageslicht D65, einer bestimmten spektralen Strahldichteverteilung bestrahlt und die spektrale Remissionskurve der untersuchten Probe aufgezeichnet.<sup>[3]</sup>

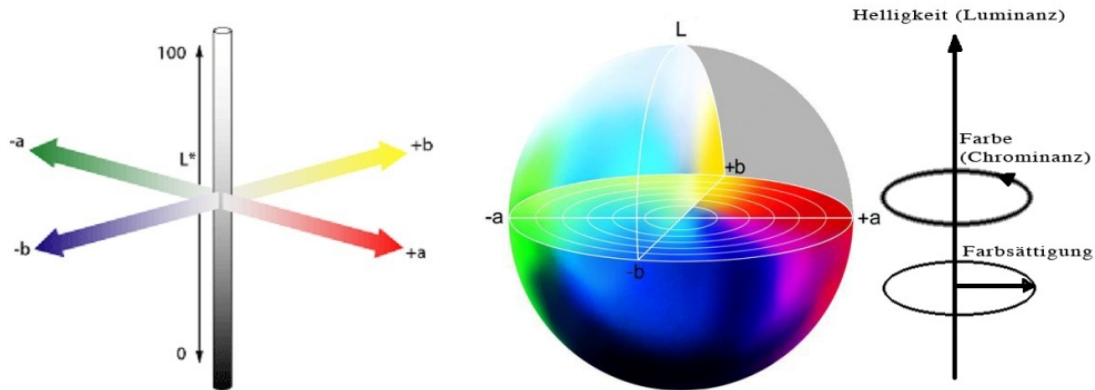


Abb. 5 Schematische Darstellung des CIE L\*a\*b\*-Farbraum [4] und L\*a\*b\*-Farbraum [5]

Über die Kubelka-Munk-Gleichung, die das Verhältnis zwischen dem Absorptionskoeffizient  $K$  und dem Rückstreuungskoeffizient  $S$  eines Farbstoffes beschreibt, lässt sich ein linearer Zusammenhang zur Konzentration auf dem Probestück herstellen.  $K/S$  kann aus dem minimalen Remissionswert der Spektralkurve berechnet werden. Über eine Eichreihe können so quantitative Aussagen über die Farbstoffmenge auf dem Probestück getroffen werden.[6]

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\min})^2}{2R_{\min}} \quad (\text{Gleichung 1})$$

$K$  - Absorptionskoeffizient

$S$  - Rückstreuungskoeffizient

$R_{\min}$  - Remissionsminimum

Über weitere Rechenschritte und die Multiplikation mit Empfindlichkeitsfunktionen des farbmesstechnischen Normalbetrachters können auch die drei Normfarbwerte und daraus die Farbkoordinaten  $a^*$  und  $b^*$  und die Helligkeit  $L^*$  berechnet werden.

### UV/VIS-Spektroskopie

Bei der UV/VIS-Spektroskopie findet eine Messung der Absorptionsspektren von Molekülen im ultravioletten (UV) Lichtbereich, mit einer Wellenlänge von 200-400nm, und im sichtbaren (VIS) Lichtbereich, mit einer Wellenlänge von 400-800nm, statt. Dabei werden die Teilchen einer Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt. Die Wellenlänge des Lichtes ändert sich während der Bestrahlung konstant. Da die Teilchen bei verschiedenen charakteristischen Wellenlängen das Licht absorbieren, kann ein komplettes Absorptionsspektrum der Probe abgebildet werden. Durch die Absorption von Licht einer bestimmten Wellenlänge werden die Valenzelektronen eines Moleküls oder Atoms vom energetischen Grundzustand in einen angeregten, energiereicheren Zustand versetzt. Nach der Bestrahlung mit Licht der charakteristischen Wellenlänge, das heißt bei weiterer Veränderung der Wellenlänge gehen die Valenzelektronen durch spontane oder induzierte Emission wieder in ihren ursprünglichen Grundzustand zurück. Durch die Messung dieser elektrischen Übergänge, das heißt der Absorption der Lichtstrahlung sowie der Abgabe der elektromagnetischen Energie können Absorptionsbanden abhängig von der Wellenlänge dargestellt werden. Bestimmte funktionelle Gruppen, sogenannte Chromophore, haben eine genaue, charakteristische Wellenlänge, die eine qualitative Identifikation ermöglicht.

Auch die verwendeten Ag-NP haben eine charakteristische Wellenlänge, die bei ca. 410nm liegt. Über eine entsprechende Kalibrierung und die Erstellung einer Eichgerade können auch quantitative Aussagen getroffen werden.

Bei einer niedrigen Konzentration der untersuchten Substanz und unter Verwendung von monochromatischem Licht kann das Gesetz von Lambert-Beer herangezogen werden, um die vorherrschende Konzentration aus der gemessenen Extinktion berechnen zu können.

$$E = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (\text{Gleichung 2})$$

$E$  - Extinktion

$I_0$  - Intensität des eingestrahnten Lichts

$I$  - Intensität des austretenden Lichts

$\varepsilon$  - substanzspezifischer Extinktionskoeffizient

$c$  - Konzentration [mol/l]

$d$  - Küvettendicke [cm]

Die Konzentration ist demnach direkt proportional zur Extinktion [7-8].

Die UV-Lampe bei dem verwendeten Gerät (UV/VIS-Spektrometer Lambda 15 UV/VIS Spektrophotometer, *Perkin-Elmer*) schaltet bei 319 nm ein und es wird im Wellenlängenbereich von 340 bis 550 nm gemessen wird. Die Messparameter des Photometers sind in Tabelle 5 dargestellt.

**Tab. 5 Parameter der UV/VIS-Messungen**

Parameter UV/VIS-Messung	
Messbereich	340 – 550 nm
Geschwindigkeit	240 nm/min
Datenintervall	5 nm
Spalt (Auflösung)	4 nm

MIT UV/VIS wurden sowohl das Textil als auch die Wasch- und Spülwasserproben untersucht. Für die Wasseruntersuchungen (2ml) werden Quarzglasküvetten verwendet; als Referenz dient destilliertes Wasser. Bei den Textilproben wird der Referenzprobenhalter leer gelassen, also gegen Luft gemessen. Somit ist der Einfluss des Textils in den Messungen enthalten.

### Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Mit der Atomabsorptionsspektroskopie ist eine quantitative Analyse von Elementen in wässriger Lösung oder als Feststoff über die Messung der Lichtabsorption von Atomen möglich. Die zu untersuchende Probe wird dabei zuerst mit Hilfe von Wärmeenergie in den gasförmigen Zustand überführt und anschließend durch thermische Dissoziation atomisiert. Dabei kann die nötige thermische Energie in Form einer Flamme oder mit Hilfe eines Graphitrohrs erzeugt werden. Anschließend wird die atomisierte Probe durch Lichtenergie mit verschiedenen Intensitäten und Wellenlängen angeregt. Das Licht wird in einer Hohlkathodenlampe erzeugt, deren Kathode aus dem zu bestimmenden Element besteht. Bei einer charakteristischen Wellenlänge und Intensität absorbiert das untersuchte Element einen Teil der Einstrahlung, dadurch werden die Elektronen des Atoms teilweise in einen angeregten, instabilen Zustand überführt.

Zur Atomisierung der Probe kann entweder eine Flamme oder ein Graphitrohr verwendet werden. Das Graphitrohr kann aufgrund seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit über eine angelegte Spannung extrem schnell erhitzt werden. Die Probe wird üblicherweise zuerst bei einer niedrigen Temperatur getrocknet, verascht und dann durch blitzartiges Aufheizen atomisiert. Durch die Wahl von geeigneten Aufheizraten können hoch konzentrierte Probenmengen in den Lichtstrahl gelangen, wodurch eine erhöhte Empfindlichkeit erreicht werden kann.

Über eine Kalibrierreihe lassen sich die gemessenen Lichtintensitäten quantitativ bewerten und direkten Analytkonzentrationen zuordnen. Dabei ist zu beachten, dass zur Kalibrierung Medien mit gleichen Matrixeigenschaften verwendet werden, um unerwünschte Absorptionseinflüsse der Matrix im Messergebnis auszuschließen. [8-10]

Ein weiterer wichtiger Punkt bei der Atomabsorptionsspektroskopie ist die Probenvorbehandlung. Die Messproben müssen vor der Analyse entsprechend konserviert und stabilisiert werden. Es ist außerdem zu prüfen, ob ein Aufschluss im Fall von wässrigen Proben je nach Feststoffgehalt und zu untersuchendem Analyt nötig ist.

Es wurde das Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometer GF-AAS M-Series, AASpektrometer kombiniert mit dem FS 95 Furnace Autosampler und dem Graphitrohrfurn GF95Z Zeeman Furnace (*Thermo Electron Corporation*) verwendet. Zur Auswertung wurde das Programm Solaar Vers. 10.14 (*Thermo Electron Corporation*) verwendet. Untersuchungsgegenstand war das in den Waschversuchen anfallende Waschwasser.

Die Methodenentwicklung für die Analyse des Waschwassers mittels GF-AAS gestaltete sich kompliziert. In einer zeitintensiven Entwicklung wurden folgende optimale Geräteeinstellungen ermittelt (s. Tabelle 6).

**Tab. 6 Parameter und Geräteeinstellungen der GF-AAS Messung**

Parameter	Einstellung / Wert	Besonderheit
Wellenlänge	328,1 nm	
Trocknungstemperatur	110 °C	
Veraschungstemperatur	400 °C	
Atomisierungstemperatur	1700 °C	
Ausglühtemperatur	2500 °C	Entfernung von Probenresten im Graphitrohr
Spülflüssigkeit	H <sub>2</sub> O + 1% HNO <sub>3</sub> (65%, The Geyer GmbH & CoKA)	Ansäuerung wegen Verschleppungsgefahr, Spülwasserwechsel vor Beginn der Messung für den Erhalt von niedrigen Blindwerten
Matrixmodifizier	Pd	verringert Flüchtigkeit des Analyten und damit Verlust während thermischer Behandlung
Standardkonzentrationen für Kalibriergerade	1, 2, 5, 10 µg Ag/l wässrig + 1% HNO <sub>3</sub> (65%, The Geyer GmbH & CoKA)	von Hand verdünnt, Multielement-Referenzstandard (Merck ICP multi-element standard solution IV Art.Nr. 1.11355.0100)
Probenvolumen	10 µl	
Anzahl der Messwiederholungen	3	Programm gibt Mittelwert der 3 Einzelmessungen aus
Ausgewertete Größe	Peakfläche	

Für die Untersuchung von gelöstem Silber in wässriger Phase ist gemäß der Deutschen Norm DIN 38406 zur Bestimmung von gelöstem Silber durch GF-AAS in Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen kein Aufschlussverfahren nötig.[11]

Bei der Untersuchung von Feststoffen wie Textilproben ist ein Aufschluss im offenen oder geschlossenen System oder eine Veraschung zur Entfernung organischer Matrixbestandteile unbedingt erforderlich. Als mögliches Aufschlussverfahren kann beispielsweise ein druckloser, das heißt ein offener Aufschluss unter Atmosphärendruck mit konzentrierter Salpetersäure (65%) und Wasserstoffperoxid (30%) im Verhältnis 2 : 1 angewandt werden.[12]

#### **Induktiv gekoppeltes Plasma mit massenspektrometrischer Detektion (ICP-MS)**

Die ICP-MS dient zur qualitativen Analyse von anorganischen Elementen im Spurenbereich; quantitative Aussagen sind über die Kalibrierung mit Standardlösungen möglich. Es handelt sich dabei um die Kombination von zwei Methoden: die des induktiv gekoppelten Plasmas (ICP) zur Ionisierung der Probe und die der Massenspektroskopie (MS) zur Auftrennung der ionisierten Fragmente.

Im ICP wird das Plasmagas Argon, das auch als Trägergas im MS verwendet wird, über die Hochfrequenzspule (27,12MHz) im Plasmabrenner gezündet. Dabei wird das Argon teilweise ionisiert und es kommt zur Bildung von freien Ladungsträgern und das Gas wird leitfähig. Über die Induktion von hochfrequentem Strom in das leitfähige Gas wird die Ionisierung des Argons weiter verstärkt - es kommt zu Temperaturen von bis zu 10.000K. Durch die Ionisierung des Argongases kommt es zu einer erhöhten Entropie im ionisierten Gas, was zu einem sogenannten 4. Aggregatzustand, dem Plasma, führt. Über ein pneumatisches Zerstäubersystem, dem sogenannten Meinhard-Zerstäuber, wird die flüssige aufbereitete Probe mit dem Plasmagas vermischt und ein Aerosol mit Tröpfchendurchmesser  $< 10\mu\text{m}$  erzeugt. Das Aerosol wird dem Plasmabrenner zugeführt und dort zuerst schlagartig getrocknet. Dann folgt das Schmelzen des Feststoffes mit anschließender Verdampfung. Die entstehenden Gasmoleküle werden atomisiert und über die Kollision mit freien Elektronen des Plasmas werden die entstandenen Atome ionisiert. Die Aufenthaltsdauer der Probe im Plasma beträgt nur ca. 1ms. Über die hohe vorherrschende Temperatur werden die erzeugten Ionen außerdem thermisch angeregt, indem ein Elektron der äußersten Hülle des Atoms aus dem Grundzustand in ein energetisch höheres Orbital gehoben wird. Anschließend wird die angeregte ionisierte Probe über das Interface in das Massenspektrometer geleitet.[10] Das Interface ist sehr wichtig, denn es trennt das induktiv gekoppelte Plasma, in dem Temperaturen von bis zu 10.000K und Atmosphärendruck herrschen vom Massenspektrometer, das unter Hochvakuum und Umgebungstemperatur betrieben wird. Über die Konen von Sampler und Skimmer wird die Probe im Interface beschleunigt und ein Großteil des Argons abgetrennt. Über das Einzel-Linsensystem der Ionenoptik wird der Ionenstrahl fokussiert, der Vorfilter beugt die geladenen Teilchen in eine gebogene Flugbahn und trennt sie somit von neutralen Teilchen. Ein weiteres Einzel-Linsensystem wird verwendet, um den Ionenstrahl auf den Eingangsspalt des Massenspektrometers zu richten.[13]

Das Massenspektrometer besteht aus mehreren Komponenten, dem Probeneinlasssystem, dem Ionenbeschleunigungssystem, dem Trennsystem und dem Detektor, der zur Auswertung an einen Computer angeschlossen wird. Das komplette System wird unter Hochvakuum betrieben um Kollisionen von Ionen, Atomen und Molekülen möglichst zu vermeiden. Über das Einlasssystem gelangen die ionisierten Probenbestandteile in das Beschleunigungssystem, hier werden die Ionen nochmals beschleunigt. Anschließend werden die Fraktionen im Massenanalysator nach ihrer Massenzahl, das heißt dem Verhältnis zwischen Masse und Ladung  $m/z$  aufgetrennt. Dies ist möglich, da jedes Element mindestens ein Isotop mit einer Masse besitzt, die bei keinem anderen natürlichen Isotop eines anderen Elements auftritt.

Das am häufigsten verwendete Massenspektrometer zur dynamischen Ionentrennung ist das Quadrupol-MS. Es besteht aus vier geraden Metallstäben, die als Magnet wirken. Durch das elektrische Feld dieses Magneten werden die Ionen geschossen. Dabei werden die sich gegenüberliegenden Stäbe miteinander verbunden. An den Stabpaaren wird eine Gleichspannung angelegt, dieser wird eine Hochspannung überlagert, die für die Stabpaare um  $180^\circ$  phasenversetzt ist. Mit der entsprechenden Einstellung von Hochfrequenz und Gleichspannung kann ein elektrisches Feld erzeugt werden, das nur bestimmte Ionen mit gleichem  $m/z$ -Verhältnis auf die Bahn zum Detektor lenkt. Alle anderen Ionen werden abgelenkt. Über eine Fotokathode wird Strom ausgelöst, dieser wird über ein Diodenfeld verstärkt und schließlich entsprechend der Ionenmasse einem bestimmten Element zugeordnet. Über die Intensität des Signals, kann auf die Häufigkeit eines bestimmten Ions und damit über Eichgeraden auf seine Konzentration geschlossen werden.[8] Neben der Untersuchung des Gesamtgehaltes eines Elementes, können mit dieser Methode auch die Isotopenverhältnisse eines Elements gemessen werden. Dabei werden die Isotopensignale entsprechend ihrer Massenzahl nacheinander gemessen, ebenso kann ein ganzes Spektrum von Elementen in einer Probe nacheinander gemessen werden. Limitiert ist die Nachweisgrenze von ICP-MS Messungen durch das Rauschen oder die Fluktuation in verschiedenen Gerätekomponenten.[10]

Vor der eigentlichen Analyse der Inhaltsstoffe müssen Feststoffe in geeigneter Weise offen oder im Druckverfahren aufgeschlossen werden. Routinemäßig erfolgt dies im HI ein Mikrowellenaufschluss mit Salpetersäure (65%). Sind nach dem Mikrowellenaufschluss noch feste Rückstände enthalten, wird der Aufschluss mit einer Mischung aus Salpetersäure (65%) und Wasserstoffperoxid (30%) wiederholt.[14].



### Aufschlussmethode

Um die Textilproben mit der ICP-MS zu analysieren, ist ein Aufschluss der festen Bestandteile des Textils notwendig, um das vorhandene Silber in Lösung zu bringen. Für den Aufschluss der Textilien wurde eine repräsentative Probe des Textils in 0,25cm<sup>2</sup> große Stücke zerkleinert. Anschließend wurde mit der Feinwaage AB 204-S/PH (*Mettler Toledo GmbH*) von jedem Textilstück mindestens 3 Einzelproben á 100 mg in jeweils ein Aufschluss-Tube eingewogen. Daraufhin wurde jeweils ein Rührfisch, 10 ml eines Gemisches aus Salpetersäure (65 %) (*The Geyer GmbH & CoKA*) und Salzsäure (35 %, rauchend), (*Merck KGaA*) sowie 0,5 ml Rhenium (1 mg/l), (*Merck Rhenium ICP Standard Art.nr. 1.70344.0100*) als interner Standard hinzugegeben. Das Verhältnis der verwendeten Säuren HNO<sub>3</sub> zu HCl liegt bei 4:1. Nach dem Verschließen der Tubes wurde ein saurer Druckaufschluss in der Mirkowelle Mars 6 240/50 (*One Touch Technology*) durchgeführt. Tabelle 7 zeigt eine Übersicht der verwendeten Aufschlussparameter.

Tab. 7 Verwendete Aufschlussparameter

Parameter	Einstellung / Wert
maximale Aufschlusstemperatur	230 °C
Aufschlusszeit	30 min
Einwaage Textil	100 mg
Säurezugabe	HNO <sub>3</sub> + HCl
Interner Standard	0,5 ml Re (1 mg/l –Merck Rhenium ICP Standard Art.nr. 1.70344.0100)

Nach dem Aufschluss wurde der flüssige Rückstand der Tubes in Kunststoffbehälter überführt und mit Reinstwasser (18,2 MΩ·cm) auf 50ml aufgefüllt. Die verdünnten Aufschlüsse wurden mit dem Standardfilter Typ MN 640m ¼ REF 203515 (*Firma Machery-Nagel GmbH & Co.KG*) filtriert und anschließend per ICP-MS gemessen.

Vor der Messung wurde eine Kalibrierung mit einem Multielement-Referenzstandard, der neben anderen Schwermetallen auch Silber enthält, durchgeführt. Der Multielement-Referenzstandard (*Merck ICP multi-element standard solution IV Art.nr. 1.11355.0100*) wurde im gleichen Verhältnis wie die Aufschlüsse mit Salpetersäure (65%) und Reinstwasser verdünnt. Von der Zugabe von Salzsäure wurde abgesehen, da die Ergebnisse mit und ohne HCl identisch waren, und die Routineanalytik ohne Salzsäure durchgeführt wird. Es wurde eine Kalibriergerade zur Ermittlung unbekannter Aufschluss- und damit auch Textilkonzentrationen erstellt (s. Tab. 8).

Tab. 8 Konzentrationen der verwendeten Kalibrierstandards

Standard	Konzentration Messlösung [µg Ag/l]	Textilkonzentration bei 100 mg Einwaage [ppm]
std 5	5	2,5
std 10	10	5
std 100	100	50
std 1000	1000	500

Die Analyse der Aufschlusslösungen lief vollautomatisch unter der Grundeinstellung folgender Parameter (s. Tab.9) ab.

**Tab. 9 Grundeinstellungen der ICP-MS Messung**

Parameter	Einstellung / Wert	Besonderheit
Ausgewertete Isotope	Ag107, Ag109, Re187	Messwert, Kontrollwert, interner Standard
Gasfluss Zerstäuber	ca. 0,85 ml/min	
Spannung Plasmaspule	1200 Watt	
Zeit - Einspülen der Probe	25 sec	
Zeit - Stabilisierung + Messung der Probe	25 sec	
Zeit - Spülen zwischen zwei Proben	55 sec	
Spülflüssigkeit	H <sub>2</sub> O + 1% HNO <sub>3</sub> (65%)	Ansäuerung wegen Verschleppungsgefahr

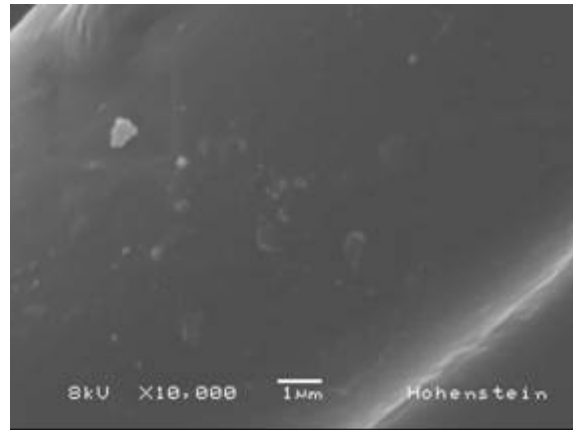
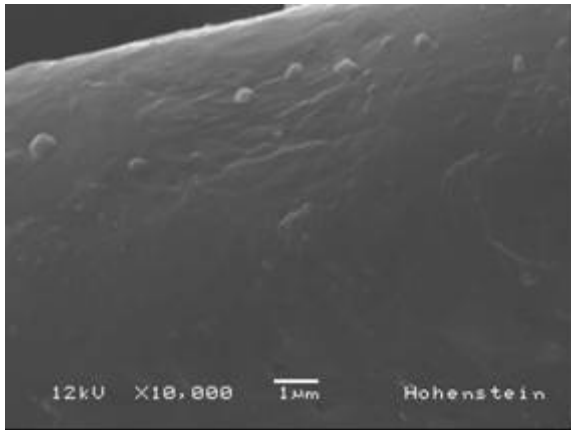
### Nachweis von Silber in Produkten

Der Silbergehalt in den Produkten wurde nach Mikrowellenaufschluss mittels ICP\_MS bestimmt. (s. Tab.10)

**Tab. 10 Silbergehalt der realen Produkte**

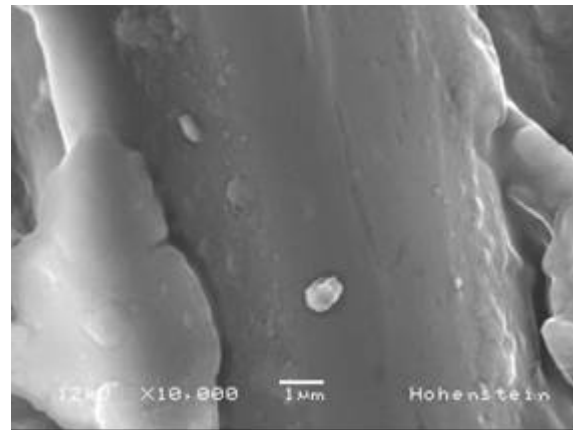
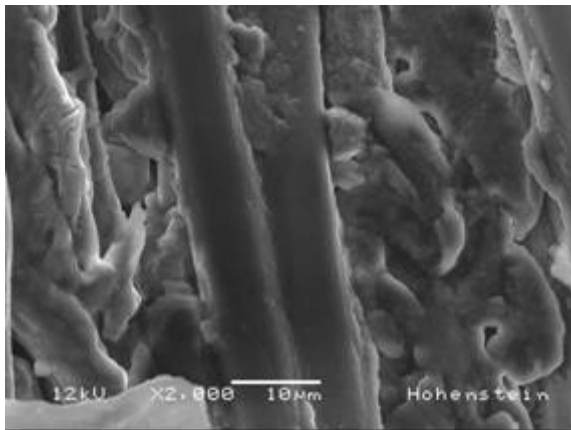
Nummer	in Faser	Beschichtung	Silbergehalt / ppm
1	x		n.b.
2	x		n.b.
3	x		n.b.
4	x		n.b.
5		X	18
6		X	19
7		X	7
8		X	8
9	x	X	9
10			209
11		X	39*
15	x		177
16	x		234
17	x		94
18	x		16
19		X	<5
20	x		90
* nur oberste Schicht			

Mittels REM lassen sich nanoskalige Partikel auf der Faseroberfläche detektieren, jedoch kann nicht eindeutig bestimmt werden, ob die nanoskaligen Partikel Ag-NP sind oder andere Nanopartikel sind. Nachfolgend sind typische REM-Aufnahmen der textilen Produkte gezeigt.



**Abb. 6 Vergrößerung von Faseroberfläche mit Partikeln im Nanometer und Mikrometer Bereich (Produkt Nr. 1)**

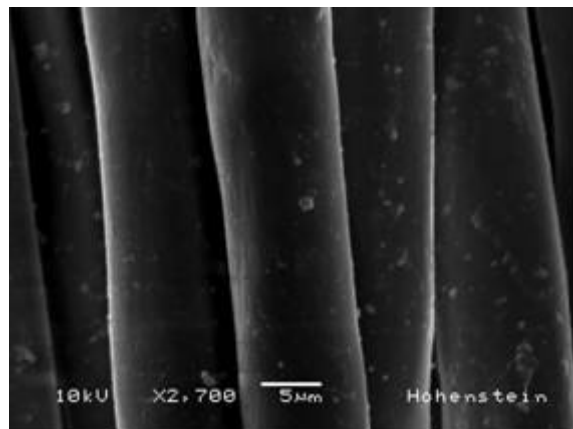
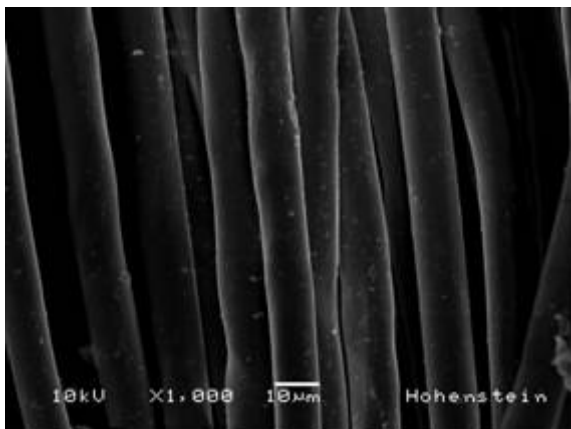
Eine eindeutige Identifizierung von Nanosilberpartikeln ist anhand der REM-Aufnahmen nicht möglich. Partikel auf der Faseroberfläche können Verunreinigungen sein oder auch aus anderen Ausrüstungsprozessen stammen.



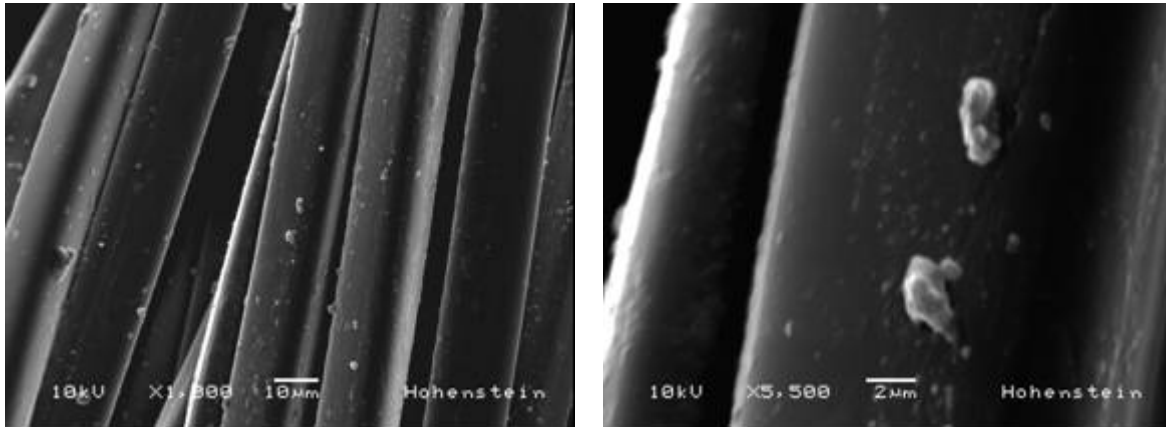
**Abb. 7 Vergrößerung der Gewebeoberfläche (Wischtuch1) sowie Faseroberfläche einzelner Fasern (Produkt Nr. 1)**

A: die Faser ist in eine Ausrüstungsmatrix eingebettet

B: neben nanoskaligen Partikeln sind auch Partikel im Mikrometerbereich auf der Faser zu sehen. Daneben werden weitere Ausrüstungssubstanzen als großflächige Ablagerungen detektiert.



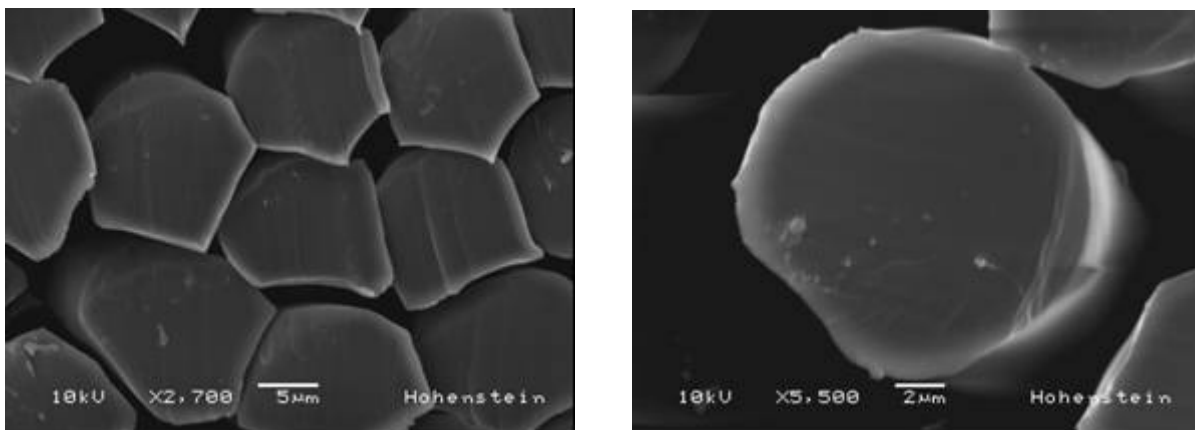
**Abb. 8 Oberflächen von Fasern (mit Nanosilber ausgerüstet) (Produkt Nr. 5)**



**Abb. 9 Oberflächen der Fasern (mit Nanosilber ausgerüstet) (Produkt Nr. 7)**

Auf der Oberfläche können zahlreiche Partikel im Nano- und Mikrometer Bereich detektiert werden.

Abbildung 10 zeigt Faserquerschnitte. Die nanoskaligen Partikel in der PES-Faser sind nicht einheitlich über den Faserquerschnitt verteilt. Es werden aber in obiger Abbildung in jeder Faser Partikel gefunden, sodass von einer homogenen Verteilung der Partikel gesprochen werden kann.



**Abb. 10 Faserquerschnitte von PES Faser mit Partikeln im Mikrometer- und Nanometerbereich (Produkt Nr. 15)**

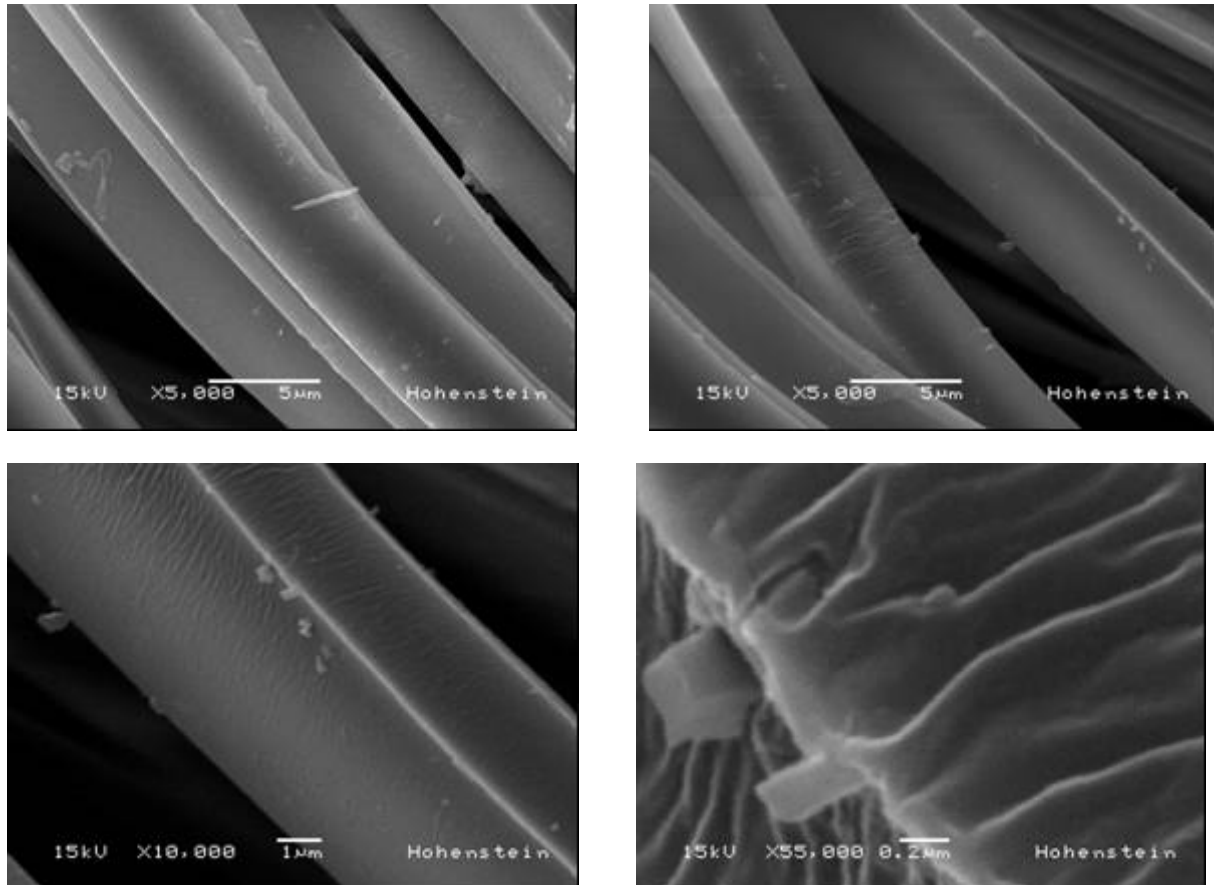


Abb. 11 Oberflächen von PES-Fasern mit Partikel im Mikrometer- und Nanometerbereich

Ohne EDX-Analyse, die jedoch am Institut nicht zur Verfügung stand, kann die Anwesenheit von Ag-NP-Partikeln nicht eindeutig festgestellt werden.



### 1.3 Herstellung von Referenztextilien

#### a.) Textiles Rohmaterial

Textile Rohmaterialien sind ein Gewebe aus 100 % Polyester (PES-Gewebe, *Lauffenmühle*) und ein Gestrick (CO-Gestrick, Typ 100 Fabric Yarn, *AKH, S.A. - Honduras.*) aus 100 % Baumwolle aus kontrolliert biologischem Anbau (kbA-Baumwolle) aus den USA. Die Verwendung von kbA-Baumwolle ist in diesem Projekt notwendig, da in weiteren Projektverlauf Abrieb hergestellt werden soll, der in ökotoxikologischen Testreihen untersucht werden soll. Daher muss eine Kontamination der Baumwolle mit Pestiziden die häufig im konventionellen Baumwoll-Anbau verwendet werden, vermieden werden. Das Gewebe wurde direkt vom Hersteller aus den USA bezogen. Am BRUMI erfolgten die Untersuchungen auf Schadstofffreiheit und der Nachweis der Pestizidfreiheit, um in diesem Projekt verwendet werden zu können.

Das PES-Gewebe weist eine Körper-1/3-Bindung auf. Das CO-Gestrick ist ein Single-Jersey (Rechts-Links Grundbindung). Das Flächengewicht der beiden Muster wurde nach DIN EN ISO 12127 bestimmt. Beide Textilien sind sogenannte Rohware, die für weitere Ausrüstungsschritte direkt verwendet werden können.

Tab. 11 Übersicht textiles Rohmaterial

Bezeichnung	Material	Flächengewicht in g/m <sup>3</sup>	Aussehen
M1	PES	187,3	
M2	CO	160,4	

### b.) Applikationsverfahren

Die Ausrüstung der textilen Referenztextilien mit Ag-NP wurde im Labor-Foulard (*Benz*) im Labormaßstab sowie an der Beschichtungsanlage (*Weiß & Söhne, Sinsheim*) im Technikumsmaßstab durchgeführt. Nach der Applikation der Behandlungsflotte erfolgte die Trocknung in einem Labortrockner (*Benz*) sowie in der Trocknungseinheit der Beschichtungsanlage (*Weiß & Söhne, Sinsheim*). Nachfolgende Tabelle zeigt beispielhaft die im Foulardprozess verwendeten Prozessparameter für die Ausrüstung.

Tab. 12 Parameter der Ausrüstung

Parameter Foulard und Spannrahmen	
Walzendruck	5 bar
Walzengeschwindigkeit	4 m/min
Durchgänge	1
Kondensieren: Temperatur	150 °C
Kondensieren: Zeit	90 sec

Die Flottenaufnahme (FA) wird anhand von Blindbeschichtungen, d. h. Beschichtungen mit den kompletten Bindersystemen ohne Nanosilber, ermittelt. Die FA wird mit folgender Gleichung bestimmt:

$$FA[\%] = \frac{(m_{nass} - m_{trocken})}{m_{trocken}} * 100 \quad \text{(Gleichung 3)}$$

FA                      Flottenaufnahme des Textils [%]  
m<sub>nass</sub>                    Masse des Textils im nassen Zustand [g]  
m<sub>trocken</sub>                Masse des Textils nach der Trocknung [g]

Für das PES-Gewebe ergab sich unter den Versuchsbedingungen eine Flottenaufnahme von 55 %, für das CO-Gestrick wurde eine FA von 80 % erzielt.

### c.) Verwendetes Nanosilber

Es wurde das Nanosilber AgPure W von dem Projektpartner *rent a scientist GmbH* verwendet. Es handelt sich um eine Dispersion von kolloidalen Silberpartikeln in Wasser. Die Dispersion hat eine orange Farbe.

**Tab. 13 Übersicht über Eigenschaften von AgPure W**

<b>AgPure W</b>	
Partikelgröße (nm)	15
Anteil Festkörper (Gewichts-%)	1,0 – 25,0
Silbergehalt total (Gewichts-%)	5,0 – 25,0
Silbergehalt ionisch (Gewichts-%)	< 0,2

Laut technischem Datenblatt des Herstellers ist das Produkt mischbar mit Wasser in jedem Verhältnis, es treten keine Agglomerationen beim Mischen mit Wasser auf. Bei Zumischung von anderen Hilfsmitteln können Agglomerationen auftreten. Das Produkt ist für die verschiedensten Anwendungen benutzbar. Es kann sowohl in Textilien als auch in Kunststoffe auf verschiedene Weisen eingearbeitet werden. Es kann als Oberflächenbehandlung oder beim Ausspinnen von PES Fasern direkt in die Faser verwendet werden [15].

### Textilhilfsmittel für die Ausrüstung von Referenzmaterialien

Zur Verankerung der Silberzusätze auf dem Textil werden verschiedene Hilfsmittel wie Bindersysteme und Benetzungsmittel benötigt. Die verwendeten Binder dienen als Matrix um die Silbernanopartikel mit den Textilfasern dauerhaft zu verbinden. Das Benetzungsmittel dient zur Steigerung der Flüssigkeitsaufnahme des Textils. Die verschiedenen Textilhilfsmittel wurden vom Projektpartner *CHT R. Beitlich GmbH* zur Verfügung gestellt.

Für die umfangreichen Waschversuche wurden Baumwolltextilien mit dem Binder iSYS MTX (B1), ein organisch-anorganisches Sol verwendet. Für PES-Gewebe wurde der Binder iSYS SYN (B2), eine Weiterentwicklung (*CHT R. Beitlich GmbH*), verwendet und dies ist eine wässrige Dispersion mit aliphatischen Polyurethanen. Zu den Bindersystemen B1 und B2 wird Kollasol CDO (*CHT R. Beitlich GmbH*) hinzugegeben. Kollasol CDO wirkt als Entlüftungsmittel und Penetrationsbeschleuniger mit schaumdämpfenden Eigenschaften. Es handelt sich dabei um eine klare, nichtionogene Flüssigkeit, basierend auf hydrophilen Silikonverbindungen gemischt mit höheren Alkoholen [57].

### Ausrüstungen von Textilien

Ausrüstungen ohne den Einsatz von Bindersystemen zeigen oftmals nur eine unzureichende Gebrauchstauglichkeit. Im Rahmen des Projektes wurde PES und CO nur mit der flüssigen Dispersion ausgerüstet und anschließend gewaschen. Dies führt direkt zu einer vollständigen Abgabe des Ag-NP deutlich an der Aufhellung der Textilien zu erkennen. Das Waschwasser zeigt dagegen eine hohe Ag-NP-Fracht. Ohne Bindersystem ist eine stabile Fixierung der Ag-NP auf der textilen Oberfläche zu erreichen.

Für Abriebuntersuchungen am BRUMI wurde PES-Gewebe mit 100 und 250 ppm Ag-NP ausgerüstet.

Weiterhin wurden für das Bremer Umweltinstitut Textilien nur mit Bindersystem ausgerüstete, sogenannte Blindbeschichtungen hergestellt.

### Ag-NP-Konzentrationen

Bei Projektbeginn wurde mit hohen Ag-NP-Konzentrationen auf dem Textil gearbeitet (250-300 ppm) und die Ag-NP-Konzentration wurde in Einzelfällen im Projektverlauf bis auf 5 ppm gesenkt. Bei den hohen Ag-NP-Konzentrationen handelt es sich um sehr hohe Konzentrationen, die aufgrund der Vorarbeiten für die Sicherstellung der Analytik auf dem Textil und bei den Waschversuchen im Wasch- und Spülwasser notwendig waren und in realen Produkten, die Ag-NP enthalten, in der Regel nicht wiedergefunden werden konnten.

### Herstellung von Textilien für die Eichreihe der UV-VIS-Messungen

Um mittels UV-VIS-Messungen den Gehalt an Ag-NP auf dem Textil bestimmen zu können, wurde eine Eichreihe für Polyester und Baumwolle mit folgenden Ausrüstungsparametern hergestellt. Die Konzentration des Binders und des Entschäumungsmittels für das Polyestergewebe war 30g/l und 1,5 g/l; für die Baumwollmaschenware 5g/l und 1g/l.

Tab. 14 Ausrüstungsparameter für die Ausrüstung mit Ag-NP von Polyester und Baumwolle

Polyester					
Silbergehalt [ppm]	0	5	10	20	30
S1 [g/L]	0,00	0,10	0,15	0,35	0,50
dest. Wasser [g/L]	969	968,9	968,85	968,65	968,5
Silbergehalt [ppm]	50	100	200	250	300
S1 [g/L]	0,17	0,34	0,69	0,86	1,03
dest. Wasser	968,15	967,3	965,55	964,7	963,85
Baumwolle					
Silbergehalt [ppm]	0	5	10	20	30
S1 [g/L]	0,00	0,05	0,1	0,20	0,25
dest. Wasser [g/L]	994	993,95	993,95	993,8	993,65
Silbergehalt [ppm]	50	100	200	250	300
S1 [g/L]	0,85	1,70	3,45	4,30	5,15
dest. Wasser	993,45	992,9	991,75	991,2	990,65

Die Ausrüstungen mit Ag-NP führen zu einer deutlichen Verfärbung des Polyesters und der Baumwolle von hellgelb bis braun in Abhängigkeit von der verwendeten Ag-NP-Konzentration bei der Ausrüstung (s. Abb. 12)



Polyester: 0 ppm

300 ppm



Baumwolle: 0 ppm

300 ppm

Abb. 12 Verfärbung von Polyester und Baumwolle mit steigender Ag-NP-Konzentration in der Ausrüstungsflotte

Die textilen Materialien zeigen nach der Ausrüstung mit Ag-NP eine deutliche Verfärbung von hellgelb bis dunkelbraun abhängig von der Konzentration an Ag-NP. Eine Verfärbung durch eine zusätzliche Ausrüstung ist im allgemeinen bei der Ausrüstung unerwünscht, da die Verfärbungen nachfolgende Färbungen sowie den Farbeindruck erheblich stören können. Antimikrobiell



ausgerüstete Textilien werden zudem oft als helle bzw. weiße Textilien verwendet, da von den Nutzern die Farbe weiß mit Reinheit und Sauberkeit verbunden wird. Es wurden UV-VIS-Spektren der verschiedenen Ausrüstungen aufgenommen (PES siehe Abb.13; Baumwolle siehe Abb. 15).

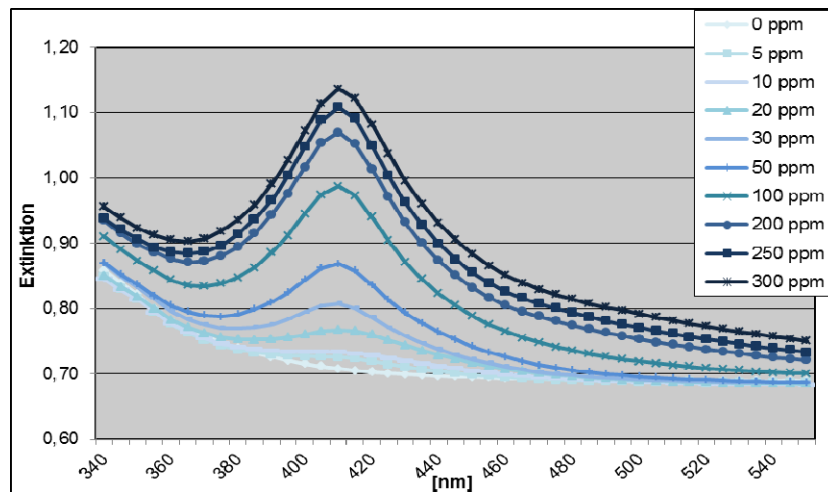


Abb. 13 UV-VIS-Spektren für verschiedenen Konzentrationen auf PES

Bei ca. 410 nm ist oberhalb von Konzentrationen von 20ppm ein Peak von Ag-NP auf dem PES-Gewebe zu erkennen. Bei 5 ppm und 10 ppm ist kein deutlicher Peak mehr erkennbar. Die lineare Regressionsanalyse ergibt einen Regressionskoeffizienten von 0,9277. (siehe Abb. 14).

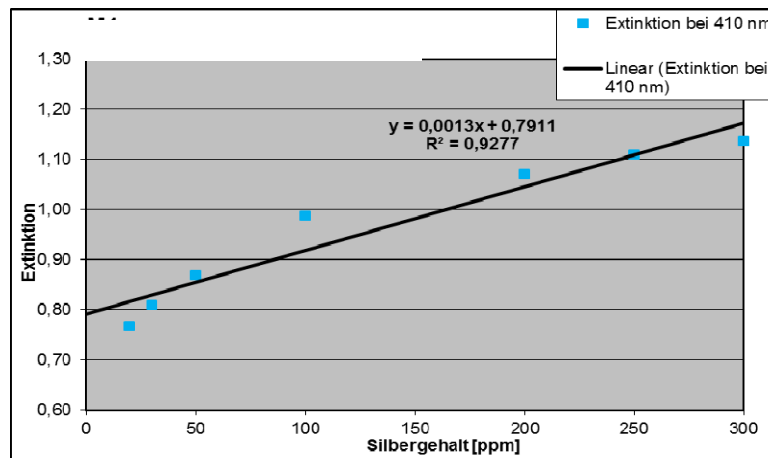
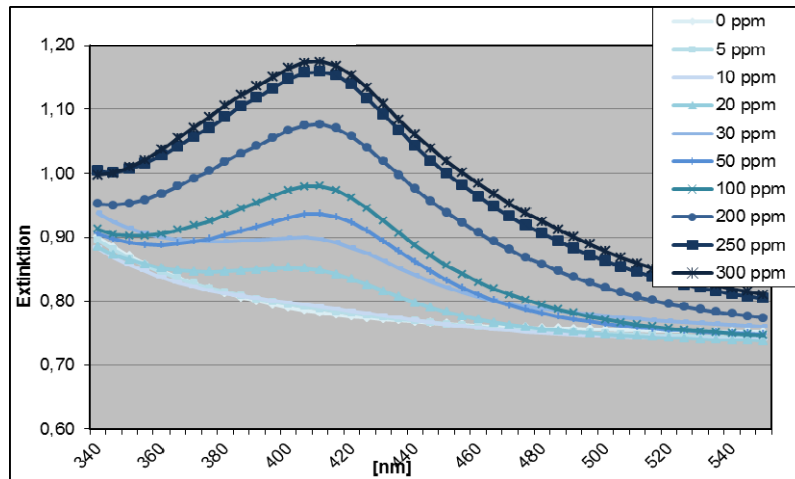


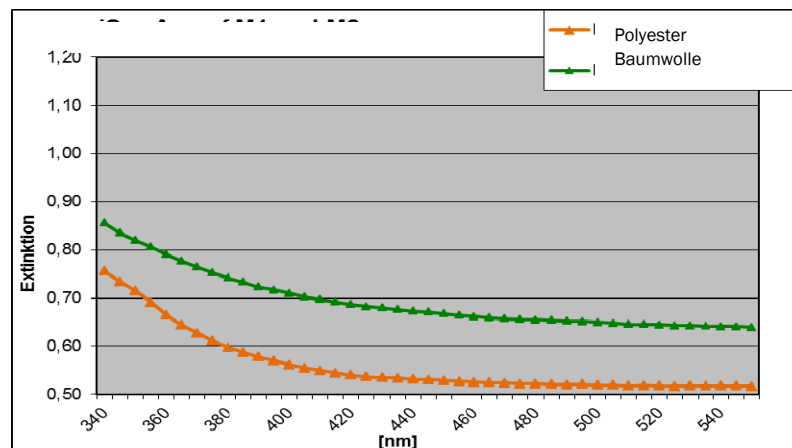
Abb.14 Regressionsanalyse der Eichreihe für Ag-NP-Konzentration auf PES

Die UV/VIS-Spektren der mit Ag-NP ausgerüsteten Baumwolle sehen sehr ähnlich aus (Abb.15). Die Regressionsanalyse zeigt einen Regressionskoeffizient von 0,977.



**Abb.15 UV-VIS-Spektren für verschiedenen Konzentrationen auf Baumwolle**

Auf Polyester und Baumwolle, welches mit iSys Ag (CHT R. Beitlich GmbH) ausgerüstet ist und ionisches Silber enthält, wird in den UV-VIS-Spektren kein charakteristischer Peak für Ag-NP gefunden, wie auch zu erwarten war (s. Abb. 16).



**Abb. 16 UV/Vis Spektren iSys Ag auf Polyester und Baumwolle**

#### 1.4 Prüfung der antimikrobiellen Wirksamkeit ausgewählter Textilien

Textilien werden mit Nanosilber ausgestattet um damit unter anderem eine keimabtötende Wirkung bei Kontakt mit dem textilmaterial oder – beispielsweise bei den in Räumen genutzten Gardinen- eine Verringerung des Keimgehaltes der Raumluft zu erzielen. Ziel dieses Arbeitspakets war es, die antimikrobielle Wirkung der Textilien zu bestimmen und den Einfluss der verschiedenen Ausrüstungen und Textilhilfsmittel auf die antimikrobielle Wirksamkeit zu untersuchen. Die antimikrobielle Wirksamkeit ausgewählter Textilien wurde mit Hilfe eines Wirksamkeitstest nach DIN ISO EN 20743 systematisch untersucht, um Einflüsse verschiedener Parameter wie Faserart, Konzentration der Ag-NP, Applikationsmethode, Einfluss der Textilhilfsmittel u. a. zu erfassen. Die Prüfungen erfolgten an neuen textilen Produkten sowie nach produktspezifischen Gebrauchsbeanspruchungen in Abhängigkeit vom Verwendungsbereich, um Datenmaterial für eine Bewertung der antimikrobiellen Wirksamkeit über die Lebensdauer der Produkte zu erhalten und Unterschiede, die durch unterschiedliche Rohstoffe und Herstellungsverfahren verursacht werden, zu erfassen.

##### Nachweismethode

Die antimikrobielle Wirkungsuntersuchung wurde mit Hilfe eines Wirksamkeitstest in Anlehnung an die DIN EN ISO 20743:2007 – Textilien – Bestimmung der antimikrobiellen Wirkung

antibakteriell behandelte Erzeugnisse durchgeführt. Für das Prüfverfahren wurde das Absorptionsverfahren angewandt, das in der DIN EN ISO 20473:2007 [14] in Kapitel 10.1. beschrieben ist. Ziel ist die qualitative Untersuchung der keimhemmenden Wirkung ausgerüsteter Textilien gegenüber den Bakterienstämmen *Staphylococcus aureus* und *Klebsiella pneumoniae*. Im Dreifachansatz wurden die zu untersuchenden Proben sowie eine Negativkontrolle (100% Polyester) und eine Positivkontrolle (100% Polyester, gewaschen mit 1,5 µl/g Sekural fongi) als Bezugsmaterialien zur Validierung der Prüfung getestet.

Dafür wurden von den Testmaterialien jeweils 3 Proben von 0,4±0,05g zugeschnitten und in 50 mL Probegefäße überführt. Anschließend wurden die Proben zur Sterilisation über Nacht mit UV-Licht bestrahlt. Die Bakterienstämme wurden über Nacht vermehrt, indem eine Kolonie von einer Agarplatte in ca. 20 ml Nährbouillon (CASO) überführt und anschließend bei 36 °C im Brutschrank schüttelnd inkubiert wurde. So entsteht eine Log-Kultur, die über Nacht eine relativ hohe Sättigungskonzentration erreicht. Aus der gesättigten Log-Kultur wurden für das Prüfverfahren am Versuchstag von jedem Bakterienstamm 400µl in 20ml Nährbouillon gelöst und nochmals 1-2h bei 36 °C geschüttelt und inkubiert. Durch diese Behandlung wird sicher gestellt, dass sich die Bakterien der neu angesetzten Log-Kultur in der Log-Phase befinden, in der die Bakterien eine optimale Teilungs- bzw. Wachstumsrate zeigen und kaum Totmaterial vorhanden ist. Über die Messung der optischen Dichte bei 600nm kann die Konzentration der Bakterien bestimmt und über weitere Verdünnung ggf. entsprechend eingestellt werden. Nach einer weiteren Verdünnung 1:5 wird die Impflösung aus 100µl Verdünnung und 20ml isotonischer Kochsalzlösung, bestehend aus 0,85% NaCl und 0,05% Tween 80 (Detergenz), hergestellt.

Auf jede Textilprobe wurden 200µl Impflösung aufgebracht, was einer Zellzahl von 2 - 4\*10<sup>4</sup> KBE (Koloniebildende Einheit) entspricht. Die Auswertung der Ansätze erfolgte jeweils nach 0 Stunden und nach 18 Stunden. Die 0 h Ansätze wurden umgehend mit 20 ml 0,85% NaCl mit 0,2% Tween 80 versetzt und geschüttelt um die aufgebrauchten Bakterien zu eluieren. Die 18h Ansätze wurden vor der Auswertung 18h lang im Brutschrank bei 36 °C inkubiert. Das Eluat wurde gemäß der nachfolgenden Tabelle mit 0,85% NaCl in verschiedenen Stufen verdünnt.

**Tab.15 Verdünnungsstufen und Auswertungszeitpunkte**

Material (3-fach-Bestimmung)	Verwendete Verdünnung	Auswertungszeitpunkt
Negativ- / Positivkontrolle	10 <sup>-1</sup>	0 h
Negativ- / Positivkontrolle	10 <sup>-1</sup> , 10 <sup>-2</sup> , 10 <sup>-3</sup>	18 h
Textilprobe	10 <sup>-1</sup> , 10 <sup>-2</sup> , 10 <sup>-3</sup>	18 h

Die Verdünnungen sowie das Eluat wurden mittels Plater im Spiralverfahren auf Agarplatten (CASO) aufgetragen und weitere 18h bei 36 °C inkubiert. Die Auszählung der gebildeten Kolonien erfolgte mittels automatischem Koloniezähler. Aus den 3 Probenansätzen wurde der Mittelwert für den 0h Ansatz und den 18h Ansatz gebildet und mit der Negativkontrolle verglichen. Über die nachfolgende Formel kann abschließend die spezifische antimikrobielle Aktivität; das heißt, der Keimwachstumswert über 18 Stunden auf der Probe gegenüber der Negativkontrolle, berechnet werden [74].

$$A = [\log_{10}(KBE_{Kontrolle-18h}) - \log_{10}(KBE_{Kontrolle-0h})] - [\log_{10}(KBE_{Probe-18h}) - \log_{10}(KBE_{Probe-0h})]$$

Nach Anwendung der Logarithmengesetze erhält man die folgende Umwandlung.

$$A = \log_{10} \frac{KBE_{Kontrolle-18h}}{KBE_{Probe-18h}} + \log_{10} \frac{KBE_{Probe-0h}}{KBE_{Kontrolle-0h}}$$

A - Keimreduktion / antimikrobielle Aktivität  
KBE - koloniebildende Einheit

$$\log_{10}(KBE_{Kontrolle-18h}) - \log_{10}(KBE_{Kontrolle-0h}) - \text{Keimwachstumswert Negativkontrolle über 18 h}$$

$$\log_{10}(KBE_{Probe-18h}) - \log_{10}(KBE_{Probe-0h}) - \text{Keimwachstumswert Probe über 18 h}$$

Nach der Berechnung der Keimreduktion A kann gemäß der nachfolgenden Tabelle 2 eine Beurteilung der antimikrobiellen Wirksamkeit durchgeführt werden.

**Tab.16 Beurteilungskriterien für die antimikrobielle Wirksamkeit**

Keimreduktion A	Antimikrobielle Aktivität
< 0,5	keine
≥ 0,5 bis 1*	leicht
≥ 1 bis < 3	signifikant
≥ 3	stark

### Ergebnisse der antimikrobiellen Prüfung

Untersuchungsgegenstand dieser Prüfung waren Textilien, die mit Nanosilber ausgerüstet und anschließend mehrfach im Labormaßstab gewaschen wurden.

**Tab. 17 Antimikrobielle Wirksamkeit der realen Produkte**

Material	Konstruktion	in Faser	Beschichtung	Silbergehalt [ppm]	AMW Staphylococcus aureus ATCC 6538	AMW Klebsiella pneumoniae ATCC 4532
PES	Verbundstoff		x	18	signifikant	stark
CO/PES 60/40	Verbundstoff		x	19	stark	stark
PES/Lyocell 63/37	Verbundstoff		x	7	signifikant	stark
PES/Viskose 63/37	Verbundstoff		x	8	signifikant	stark
PES	Vlies	x		9	signifikant	signifikant
PES/PA/Silber 85/13/2	Gewirke	x		209	leicht	signifikant
Obermat.: Microfaser PU/PES	mehrlagig	x		39	stark	stark
PES	Polwaren	x		177	stark	stark
PES	Polwaren	x		234	signifikant	stark
PES	Polwaren	x		94	signifikant	stark
PA66	Gestrick	x		16	keine	signifikante
PES	Gestrick	x		90	stark	stark

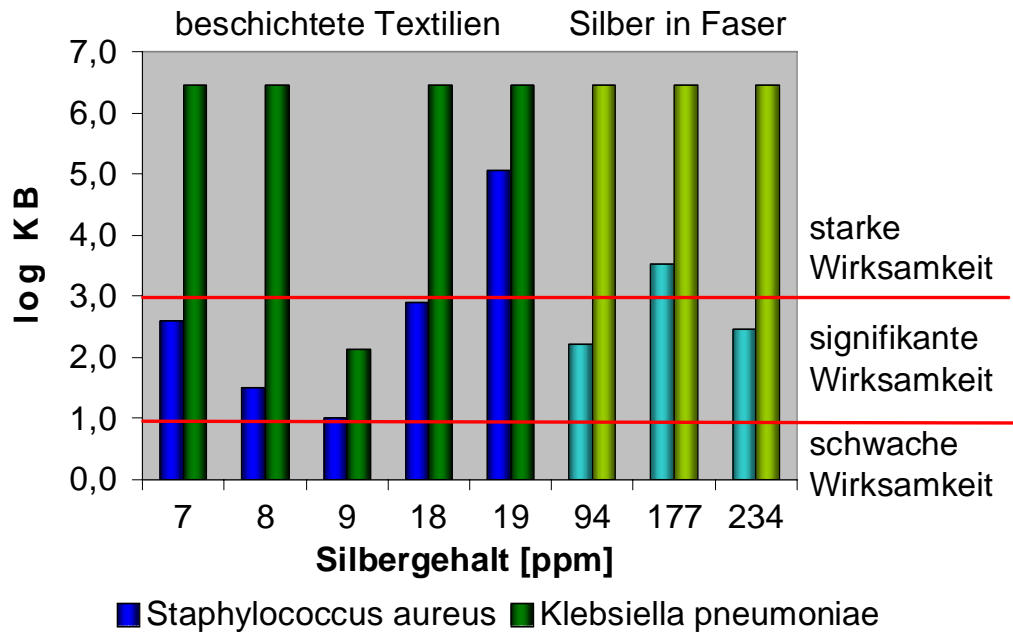


Abb.17 Silbergehalt und antimikrobielle Wirksamkeit verschiedener Produkte

Es zeigt sich, dass die antimikrobielle Wirksamkeit der Produkte von schwach bis stark reicht. Es kann kein Zusammenhang zwischen Silbergehalt und Höhe der antimikrobiellen Wirksamkeit festgestellt werden. Grundsätzlich weisen die Textilien mit Beschichtungen, in denen AgNP an der Faseroberfläche appliziert wurde, einen geringeren Silbergehalt als die Textilien, in denen das Ag in die Faser integriert ist. AgNP muss für die Wirkung zugänglich sein und dies ist bei der Integration in die Faser nicht immer gegeben; dies ist nur der Fall, wenn das Faserinnere zugänglich ist.

Weiterhin wurde an Celluloseregeneratfasern (Herstellung OMPG), die mit im Projekt auf einem Titanträgermaterial hergestellten Silbernanopartikeln dotiert waren, die antimikrobielle Wirksamkeit bestimmt. Aufgrund der nur in geringen Mengen zur Verfügung stehenden Ag-gecoateten TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel (Herstellung durch Uni Bremen) konnten keine Gestricke oder Gewebe hergestellt werden. Deshalb konnte nur das Faserrohmaterial untersucht. Neben den mit Ag-gecoateten Titanpartikeln wurden zum Vergleich auch ungecoatete Titanpartikel in Lyocellfasern integriert und diese Fasern wurden ebenfalls auf die antimikrobielle Wirksamkeit untersucht. Das Faserrohmaterial mit ungecoateten TiO<sub>2</sub>-Partikel weist schon eine signifikante antimikrobielle Wirksamkeit gegen *Staphylococcus aureus* und eine starke antimikrobielle Wirksamkeit gegen *Klebsiella pneumoniae* auf. Das Fasermaterial mit Ag-gecoateten TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln zeigte gegenüber beiden Stämmen eine starke antimikrobielle Wirksamkeit. Das Trägermaterial (TiO<sub>2</sub>-Partikel) alleine zeigt schon eine antimikrobielle Wirksamkeit und Aktivität. Als Trägermaterial ist es daher nicht geeignet. Es kann nicht unterschieden werden, ob die antimikrobielle Aktivität auf dem Titan oder dem Silbergehalt beruht.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an gealterten Produkten und nach Wäschen sind in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben.

## 1.5 Produktspezifische Gebrauchssimulation, Exposition in Luft, Staub und Abrieb

Ziel war es, umfassende Informationen zur Stabilität von repräsentativen, am Markt etablierten Produkten bei Gebrauch und Textilpflege unter simulierten Bedingungen zu erhalten und die Konzentration und Art freigesetzter Ag-NP sowie deren Agglomerate in Staub, Abrieb und Waschwasser zu erfassen.

Dazu wurde am Xenotester (*Atlas*) die Alterung simuliert. Textilien können sich durch den Einfluss der Sonneneinstrahlung und Kontakt mit Wasser wie z. B. durch Regen verändern. Diese Veränderungen können durch eine künstliche Bewitterung simuliert werden. Die künstliche Bewitterung ist eine Nachstellung der natürlichen Bewitterung in einer verkürzten Zeit. Die Auswirkungen der natürlichen Bewitterung sind z. T. erst nach Monaten und Jahren sichtbar und daher für Überprüfungen der Permanenz von neuen Textilien nicht geeignet. Die künstliche Bewitterung verkürzt diese Zeit erheblich und so sind Aussagen zur Permanenz einer Ausrüstung von Textilien möglich. Die Bewitterung wurde in Anlehnung an die Norm EN ISO 105-B04 (1994) mit einem Xenotester mit einem Xenonbogenstrahler durchgeführt.

An ausgewählten, ausgerüsteten Mustern (Baumwolle (100ppm, 200ppm) und Polyester (100ppm, 200ppm) wurden Versuche zur Alterungsbeständigkeit mit dem Xenotesters (*Atlas*) durchgeführt. Dabei wurden Belichtungszeiten von bis zu 120 -200 Stunden durchgeführt. Die gealterten Proben wurden auf Schädigungen der Oberfläche visuell mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Bei den mit iSYS Syn ausgerüsteten Polyestertextilien und den mit iSYS MTX-ausgerüsteten Baumwolltextilien werden keine signifikanten Veränderungen durch die Belichtungsdauer beobachtet. Auch die Untersuchung der antimikrobiellen Wirksamkeit zeigte keine signifikante Veränderung gegenüber neuen Materialien.

Weiterhin sollte der Einfluss von Waschprozessen untersucht werden. Der Nachweis von Ag-NP auf den Textilproben und im Wasch- und Spülwasser wurde vor der Wäsche und nach jedem Waschgang mittels verschiedener analytischer Verfahren durchgeführt.

Werden die beschichteten Proben (PES und CO, 100ppm AgNP) an Licht gelagert, so veränderte sich die Farbe der Textilien nach ca. 3 Monaten. Es trat eine deutlich sichtbare Vergrauung der Textilien auf, die auf Reaktionen des Silbers mit der Luft zurückgeführt werden kann. Proben, die in Alufolie dunkel und luftdicht verschlossen gelagert wurden zeigten die Vergrauung nicht.

### Herstellung von Wasserproben für die Eichreihe für UV-VIS-Messungen

Für die Eichreihe zur Bestimmung des Silbergehaltes im Wasch- und Spülwasser aus den Waschprozessen wurde Ag-NP direkt in unterschiedlichen Konzentrationen in Wasser gegeben. Auf eine Zugabe von Waschmittel in den verwendeten Mengen wurde verzichtet, um Störeffekte der Waschmittel zu vermeiden. Auch in Wasser zeigen sich deutliche Verfärbungen durch die Ag-NP von hellgelb bis hellbraun wie auch schon auf dem Textil beobachtet (s. Abb.18) und eine Regressionsanalyse durchgeführt (Abb. 20).



Wasser: 0 ppm

250 ppm

Abb.18 Farbliche Veränderung von Wasser mit steigender AgNP-Konzentration

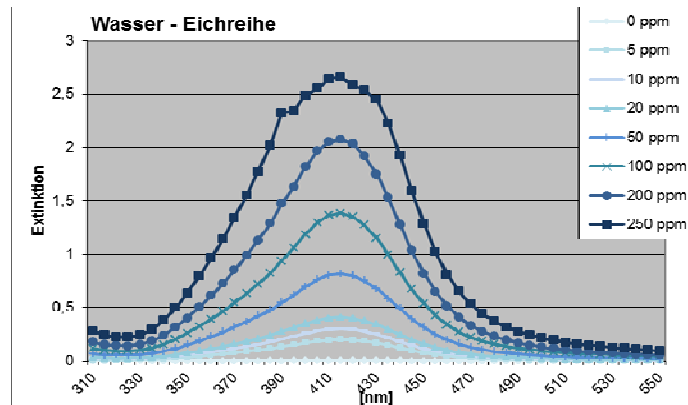


Abb.19 UV-VIS-Spektren für verschiedenen Konzentrationen auf PES

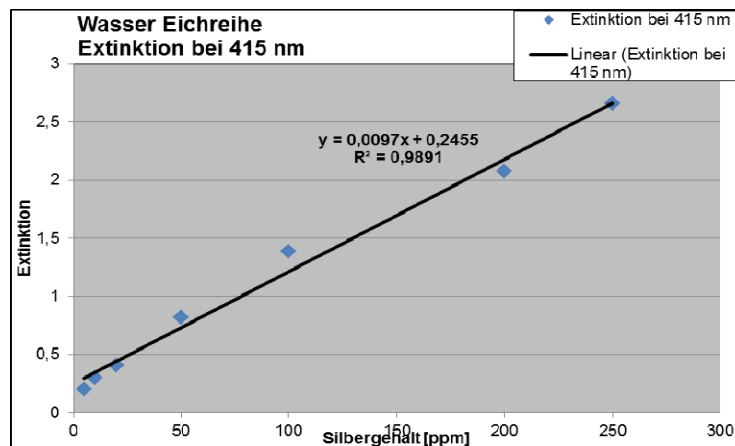


Abb.20 Regressionsanalyse der Eichreihe für Ag-NP-Konzentration Wasser

Es wurden verschiedene technische Waschverfahren verwendet, die nachfolgend beschrieben werden. Technische Waschverfahren dienen zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Waschverfahren und Wäschebehandlungen auf unterschiedliche Textilarten. Dabei werden verschiedene Prüfparameter wie Formbeständigkeit, Farbechtheit, mechanische Beständigkeit oder Vergrauung unter verschiedenen Waschbedingungen vor und nach dem Waschgang untersucht. Variierende Parameter sind dabei je nach Wäscheart und Untersuchungsziel, die Waschtemperatur, die Menge der Waschflotte, die Waschmittelkonzentration, die Beladungsmenge der Waschtrommel, die mechanische Belastung der Wäsche, usw. Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, sind die verschiedenen Anwendungen genau beschrieben und z. T. nach DIN EN ISO genormt.

#### DIN EN ISO 105 C12:2006 (Industriewäsche)

Die Norm DIN EN ISO 105 C12:2006 legt Verfahren für die Bestimmung der Beständigkeit der Farbe von Textilien jeglicher Art fest, die allen Formen industrieller Waschkvorgänge unterzogen wurden. Die Norm beschreibt vier Prüfverfahren, davon eines zur Prüfung von Arbeitskleidung bei einer Waschtemperatur von  $(92 \pm 2^\circ \text{C})$  und drei zur Prüfung von Bett-, Tischwäsche und Berufsbekleidung bei  $(75 \pm 2^\circ \text{C})$  mit verschiedenen Waschzusätzen. Dabei soll ein durchgeführter Waschzyklus der Wirkung auf die Farbechtheit entsprechen, die nach mehreren industriellen Wäschen (5 - 10) zu erwarten.

Der Waschprozess umfasst waschen, spülen und trocknen. Die mechanische Wirkung wird durch die Verwendung von Stahlkugeln, die während des Waschkvorganges in die Stahlbehälter gegeben werden, erreicht. Für die Wäschen wird das Referenzwaschmittel 1 ohne optische Aufheller (Zusammensetzung s. Tab.18) verwendet.

Tab.18 Zusammensetzung des Referenzwaschmittels 1 ohne optischen Aufheller [17]

Referenzwaschmittel	
Lineares Natriumalkylbenzolsulfonat (mittlere Länge der Alkankette C 12)	0,425 %
Nichtionische Oberflächenaktive Substanz: (C 13-15, 7EO oder C 12-14 7 EO)	6,0 %
Natriumcitrat-Dihydrat	5,0 %
HEDP – Natriumsalz (Hydroxyethandiphosphonsäure)	1,0 %
Wasserfreies Metasilikat	42,3 %
Polymer (Polymaleinsäure)	2,0 %
Schaumverhütungsmittel (Phosphorsäureester)	3,0 %
Natriumcarbonat	39,5 %
Feuchtigkeit zu 100 %	0,475 %

Es wird eine Waschflotte mit 5g/L Referenzwaschmittel, 1g/L Natriumhydroxid und einem pH Wert von 12 bis 12,5 verwendet. Dabei wird zuerst eine Waschflotte mit deionisiertem Wasser, dem Referenzwaschmittel, NaOH (Natriumhydroxid Mikrogranulat z. A., >98,8 %) (*Th. Geyer GmbH & Co.KG.*) und ggf. Eisessig (Essigsäure wasserfrei, 100 %) (*Merck KGaA*) hergestellt und 10 Minuten mit dem mechanischen Rührer, Typ ULTRA-TURRAX T25 (*Janke & Kunkel IKA-Labortechnik*) (Mindestdrehzahl > 1000±100 min<sup>-1</sup>) vermischt und direkt verwendet.



Tab.19 Waschverfahren gemäß DIN EN ISO 105-C12 – 2S [18]

<b>DIN EN ISO 105 C12 - 2S</b>	
<b>Waschverfahren für Bett-, Tischwäsche und Berufsbekleidung</b>	
<b>Waschgang ohne Zusatz von Peroxy-Bleichmitteln (75 °C)</b>	
<b>Allgemeines</b>	
Textilart	jeglicher Art
Probenanzahl	2 Stück je 1x Kettrichtung je 1x Schussrichtung
Probengröße [mm]	80x160
Probenverarbeitung	Säckchen erstellen
Stahlkugeln	75 Stück je 25 im Säckchen je 25 außerhalb Säckchen
Begleitgewebe	1 Multifasergewebe 80x100 mm oder 2 Einzelfasergewebe (PES + BW) je 80x100 mm
Drehzahl [rpm]	40±2
Bewegung während des Heizens, Waschens und Spülens	normal, ohne Richtungswechsel
<b>Waschen</b>	
Flottenverhältnis	1:15
Waschmittel [g/l]	5
Natriumhydroxid [g/l]	1
Zugabe Eisessig	bis pH≈12,5
Aufheizrate [°C/min]	1,5
Temperatur [°C]	75 ± 2
Zeit [min]	60
Abkühltemperatur [°C]	50
Abkühlrate [°C/min]	1,5
Entwässern [min]	manuell
<b>Spülen 1 mit destilliertem Wasser, angesäuert</b>	
Menge [ml]	100
Eisessig [g/l]	0,2
Temperatur [°C]	30 ± 2
Zeit [min]	1
Entwässern [min]	manuell
<b>Spülen 2 mit destilliertem Wasser</b>	
Menge [ml]	100
Zeit [min]	1
Entwässern [min]	manuell
<b>Waschen</b>	
Temperatur [°C]	≤60
Bedingungen	an Luft

Die Messproben werden mit entsprechendem Begleitgewebe in Edelstahlbecher mit einem Volumen von 550±50 ml gegeben. Die Prüfbecher besitzen eine Höhe von 125±10 mm und einen Durchmesser von 75±10mm, sie rotieren in gleicher Richtung um eine Mittelachse, wobei der Becherboden einen Abstand zur Achse von 45±10 mm hat. Das Multifaser-Begleitgewebe

entspricht dem TYP TV der ISO 105F10:1989 und besteht zu gleichen Teilen aus Triacetat, gebleichter Baumwolle, Polyamid, Polyester, Acryl und Viskose <sup>[59]</sup>. Das Einzelfaser-Begleitgewebe aus Baumwolle (BW) entspricht der ISO 105-F02, das Einzelfaser-Begleitgewebe aus Polyester (PES) der ISO 105-F04. Zusätzlich zur Messprobe werden in die Becher nochmals 25 Stahlkugeln gegeben, welche zusammen mit den eingenähten Stahlkugeln für eine erhöhte mechanische Belastung sorgen. Nach der Zugabe der Waschflotte mit einem Flottenverhältnis von 15:1, das heißt, der Zugabe von 15 ml Flotte pro Gramm trockener Textilprobe + Begleitgewebe, werden die Becher verschlossen, im Labomat fixiert, und das Waschprogramm gestartet. Nach dem Waschen und Abkühlen werden die Becher entnommen und geöffnet. Das Waschwasser wird abgeschüttet und die Textilstücke werden manuell abgequetscht. Anschließend werden sie in einem Becherglas eine Minute lang in angesäuertem, destilliertem Wasser bei einer Temperatur von 30 °C, eine Minute lang in reinem, destilliertem Wasser gespült und jeweils manuell abgequetscht. Danach werden die Nähte geöffnet. Die Trocknung findet aufgehängt an Luft bei einer Temperatur  $T < 60$  °C statt.

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurden einige Modifikationen bezüglich der beschriebenen Norm vorgenommen. (s. Tab. 20).

Tab.20 Modifikation des Waschverfahrens DIN EN ISO 105 C12 - 2S [18]

Modifikation DIN EN ISO 105 C12 - 2S Waschverfahren für Bett-, Tischwäsche und Berufsbekleidung Zusatz von Peroxy-Bleichmitteln (75 °C)		Waschgang ohne
<b>Allgemeines</b>		
Textilart	jeglicher Art	
Probenanzahl	2 Stück	
Probengröße [mm]	80x160	
Probenverarbeitung	einseitig zugenäht	
Stahlkugeln	50 Stück	
Begleitgewebe	ohne	
Drehzahl [rpm]	40±2	
Bewegung während des Heizens, Waschens und Spülens	normal, ohne Richtungswechsel	
<b>Waschen</b>		
Flottenverhältnis	1:15	
Waschmittel [g/l]	5	
Natriumhydroxid [g/l]	1	
Zugabe Eisessig	bis pH≈12,5	
Aufheizrate [°C/min]	1,5	
Temperatur [°C]	75 ± 2	
Zeit [min]	60	
Abkühltemperatur [°C]	50	
Abkühlrate [°C/min]	1,5	
Entwässern [min]	manuell	
<b>Spülen 1 mit normalem Wasser, angesäuert</b>		
Menge [ml]	100	
Eisessig [g/l]	0,2	
Temperatur [°C]	30 ± 2	
Zeit [min]	1	
Entwässern [min]	manuell	
<b>Spülen 2 mit normalem Wasser</b>		
Menge [ml]	100	
Zeit [min]	1	
Entwässern [min]	manuell	
<b>Trocknen</b>		
Temperatur [°C]	≤ 60	
Bedingungen	an Luft	

**DIN EN ISO 150 C06:2010 (Haushaltswäsche)**

Die Norm DIN EN ISO 105 C06:2010 legt Prüfverfahren zur Bestimmung der Widerstandsfähigkeit der Farbe von Textilien jeder Art und in allen Verarbeitungszuständen gegen Haushaltswäsche oder gewerbliche Waschprozesse, wie sie für normale, im Haushalt gebräuchliche Textilien angewendet werden, fest. Die Einfachprüfung S entspricht annähernd dem Effekt einer Haushalts- oder gewerblichen Wäsche. Die Ergebnisse einer Mehrfachprüfung M können in einigen Fällen dem Resultat von bis zu 5 Haushalts- oder gewerblichen Wäschen entsprechen. Eine Probe des Textilmaterials wird gewaschen, gespült und getrocknet. Die Abriebwirkung wird durch ein kurzes Flottenverhältnis und eine angemessene Zahl von Stahlkugeln erreicht. [22] DIN EN ISO 105 C06:2010 „Textilien – Farbechtheitsprüfungen – Teil C06: Farbechtheit bei der Haushaltswäsche und der gewerblichen Wäsche“

Es werden die Prüfungen A1S, A1M sowie C1S und C1M durchgeführt, mit leicht abgewandelten Prüfparametern. Als Waschmittel wird Referenzwaschmittel 2 verwendet:

**Tab. 21 Zusammensetzung des Referenzwaschmittels 2 [19]**

<b>Referenzwaschmittel 2</b>	
Lineares Natriumalkylbenzolsulfonat	8,0 %
Ethoxylierter Talgalkohol	2,9 %
Natriumseife	3,5 %
Natriumtripolyphosphat	43,7 %
Natriumsilikat	7,5 %
Magnesiumsilikat	1,9 %
Cyrbxymethylcellulose	1,2 %
Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Natriumsalz	0,2 %
Natriumsulfat	21,2 %
Wasser	9,9 %

Das Referenzwaschmittel 2 enthält keinen optischen Aufheller. Für die Haushaltswäsche nach DIN EN ISO 105 C06:2010 werden verschiedene Flotten angesetzt:

**Tab. 22 Waschflotte für Haushaltswäsche [19]**

	<b>Wäsche A1S / A1M</b>	<b>Wäsche C1S / C1M</b>
Referenzwaschmittel 2	4,0 g/l	4,0 g/l
pH-Wert	nicht einzustellen	10,5

Die Parameter für die beiden Wäschen nach DIN EN ISO 105 C12:2006 und DIN EN ISO 105 C06:2010 sind in Tabelle .Die Trocknung erfolgt als Lufttrocknung. Die Waschversuche werden im Labomaten durchgeführt. Dazu werden die Messproben mit entsprechendem Begleitgewebe in Edelstahlbecher mit einem Volumen von  $550 \pm 50$  ml gegeben. Die Prüfbecher besitzen eine Höhe von  $125 \pm 10$  mm und einen Durchmesser von  $75 \pm 10$  mm, sie rotieren in gleicher Richtung um eine Mittelachse, wobei der Becherboden einen Abstand zur Achse von  $45 \pm 10$  mm hat.

In Beweichung zur Norm wurden keine Begleitgewebe verwendet. Als Begleitgewebe dienen in der Regel Multifaser- oder Einzelfasergewebe. Das Multifaser-Begleitgewebe entspricht dem TYP TV der ISO 105F10:1989 und besteht zu gleichen Teilen aus Triacetat, gebleichter Baumwolle, Polyamid, Polyester, Acryl und Viskose [20]. Das Einzelfaser-Begleitgewebe aus Baumwolle (BW) entspricht der ISO 105-F02 und das Einzelfaser-Begleitgewebe aus Polyester (PES) der ISO 105-F04. Vorversuche haben gezeigt, dass die Begleitgewebe von den ausgerüsteten Textilien ausgewaschene Ag-NP aufnehmen können. Diese Ag-NP-Fracht ist dann nicht mehr in den Wasch- und Spülwässern zu finden. Daher wurde bei den Waschversuchen kein Begleitmaterial verwendet.

Zusätzlich zur Messprobe werden in die Becher nochmals 25 Stahlkugeln gegeben, welche zusammen mit den eingenähten Stahlkugeln für eine erhöhte mechanische Belastung sorgen. Nach der Zugabe der Waschflotte mit einem Flottenverhältnis von 15:1 werden die Becher verschlossen, im Labomat fixiert, und das Waschprogramm gestartet. Nach dem Waschen und Abkühlen werden die Becher entnommen und geöffnet. Das Waschwasser wird abgeschüttet und die Textilstücke werden manuell abgequetscht. Anschließend werden sie in einem Becherglas eine Minute lang in angesäuertem, destilliertem Wasser bei einer Temperatur von 30 °C, eine Minute lang in reinem, destilliertem Wasser gespült und jeweils manuell abgequetscht. Danach werden die Nähte geöffnet. Die Trocknung findet aufgehängt an Luft bei einer Temperatur  $T < 60$  °C statt.

Tab. 23 Parameter der Waschvorgänge

Parameter		Industrielle Wäsche	Haushaltswäsche Prüfnr. A1S / C1S Einfachwäsche	Haushaltswäsche Prüfnr. A1M / C1M Mehrfachwäsche
Proben	Probengröße	(140 x 160) mm		
	Stahlkugeln	25	40 °C: 10 60 °C: 25	40 °C: 10 60 °C: 50
Flotte	Waschmittel	Referenzwaschmittel 1	Referenzwaschmittel 2	
	Menge	5 g/l	4 g/l	
	NaOH	1 g/l	40 °C: - 60 °C: 1 g/l	
	pH-Wert	12 - 12,5	40 °C: - 60 °C: 10,5	
	Menge/Probe	60 ml	40 °C: 150 ml 60 °C: 50 ml	
	Verhältnis Flotte Textil	15 ml/g	-	
Waschgang	Aufheizrate	1,5 °C/min	1,5 °C/min	
	Temperatur	75 °C	40 / 60 °C	
	Dauer	60 min	30 min	45 min
	Kühlrate	6 °C/min		
Spülen 1	Wasser	destilliert		
	Menge	100 ml		
	Dauer	1 min		
Spülen 2	Wasser	destilliert		
	Menge	100 ml		
	Dauer	1 min		
Spülen 3	Wasser	Fließendes Leitungswasser	-	
	Menge	-	-	
	Dauer	1 min	-	
Trocknen		an Luft		

## DIN EN ISO 15797

Die DIN EN ISO 15797 „Industrielle Wasch- und Finishverfahren zur Prüfung von Arbeitsbekleidung“ dient zur Untersuchung der Wirkung von industrieller Wäsche auf Arbeitskleidung. Mit dieser Norm kann die Wirkung auf Arbeitskleidung durch industrielle Wäsche beurteilt werden.

Eine komplette Waschprüfung entspricht dabei einer einzelnen Industrierwäsche und umfasst sowohl den Waschvorgang, als auch das Trocken-Finish-Verfahren. Der Waschvorgang ist dabei mit einer Waschschleudermaschine mit horizontal gelagerter Waschtrommel und einem Trommelvolumen von 220-250l bei einer Umdrehungszahl von ca.  $n = 41U/min$  unter definierten Bedingungen durchzuführen. Der Trommeldurchmesser muss zwischen 750mm und 800mm liegen, die Trommeltiefe zwischen 400 und 600mm. Es ergibt sich daraus ein Verhältnis  $g$  von Trommeldurchmesser zu Trommeltiefe von  $1,5 \pm 15\%$ , welches eingehalten werden muss. Es ist zu beachten, dass eine Reversierung stattfindet, das heißt, dass nach 5-10 Umdrehungen in eine Richtung ein Richtungswechsel stattfindet. Um einen realen Waschgang zu simulieren, wird neben dem Prüftextil eine Beiladung in die Trommel gegeben, die aus sauberen Arbeitskleidungsstücken bestehen sollen, die in Farbe, Gewebetyp und Bekleidungsart dem Prüftextil entsprechen soll und welche nicht öfter als 100 mal gewaschen wurden. Für das Trocknen/Finishen der Textilprobe legt die Norm ebenfalls genaue Prüfverfahren fest; entweder muss dieser Schritt in einem Trumbler-Trockner oder einem Tunnel-/Schrankfinisher erfolgen. Dabei sind ebenfalls genaue Geräte- und Einstellparameter einzuhalten.[21].

Die Norm umfasst mehrere Waschvorschriften, darunter mehrere für weiße und farbige Arbeitskleidung unter Zugabe verschiedener Bleichzusätze aus denen das folgende Waschverfahren ausgewählt wurde.

**Tab. 24 Waschanleitung für das Waschverfahren für farbige Arbeitskleidung gemäß DIN EN ISO 15797[22]**

<b>DIN EN ISO 15797 – Industrielle Wasch- und Finishverfahren zur Prüfung von Arbeitskleidung</b>			
<b>Allgemeines</b>			
Textilart	Baumwolle	Polyester/Baumwolle	
Beladungsverhältnis	1:12	1:17	
Bewegung während des Heizens, Waschens und Spülens	normal	normal	
<b>Waschen</b>			
Flottenverhältnis	1:4	1:4	
Waschmittel [g/l]	5	5	
Temperatur [°C]	(85 ± 2)	(75 ± 2)	
Zeit [min]	20	20	
Abkühlen	nein	ja	
Entwässern [min]	1	1	
Zwischenschleudern [min]	1	1	
<b>Spülen 1 mit weichem Wasser</b>			
Flottenverhältnis	1:5	1:5	
Zeit [min]	3	3	
Entwässern [min]	1	1	
Zwischenschleudern [min]	1	1	
<b>Spülen 2 mit weichem Wasser</b>			
Flottenverhältnis	1:5	1:5	
Zeit [min]	3	3	
Entwässern [min]	1	1	
Zwischenschleudern [min]	1	1	
<b>Spülen 3 mit weichem Wasser (evt. angesäuert)</b>			
Flottenverhältnis	1:5	1:5	
Zeit [min]	3	3	
Entwässern [min]	1	1	
Abschlusschleudern [min]	6	6	
Restfeuchte [%]	50 - 55	35 - 40	

Für die Durchführung der Waschversuche im Rahmen dieser Arbeit wurden einige Modifikationen vorgenommen, die in Tab beschrieben und rot markiert sind.

Tab.25 Modifikation des Waschverfahrens DIN EN ISO 15797 [22]

<b>Modifikation DIN EN ISO 15797</b>	
<b>Industrielle Wasch- und Finishverfahren zur Prüfung von Arbeitskleidung</b>	
<b>Allgemeines</b>	
Textilart	Polyester/Baumwolle
Beladungsverhältnis	1:17
Bewegung während des Heizens, Waschens und Spülens	normal
Zugabe von Edelstahlkugeln	25
<b>Waschen</b>	
Flottenverhältnis	1:5
Waschmittel [g/l]	5
Zusatz von NaOH [g/l]	1
Temperatur [°C]	(75 ± 2)
Zeit [min]	30
Abkühlen	ja
Entwässern	manuell
Zwischenschleudern	entfällt
<b>Spülen 1 mit weichem Wasser</b>	
Flottenverhältnis	1:6
Zeit [min]	3
Entwässern	manuell
Zwischenschleudern	entfällt
<b>Spülen 2 mit angesäuertem Wasser (0,2 ml Eisessig / L)</b>	
Flottenverhältnis	1:6
Zeit [min]	3
Entwässern	manuell
Zwischenschleudern	entfällt



### Ergebnisse der Waschversuche

Die AgNP-haltigen Muster wurden mehreren Waschzyklen unterzogen, wobei das Wasch- und das Spülwasser separat gesammelt. Die gewaschenen Textilproben und das Wasch- und Spülwasser wurden gesammelt und zuerst mittels UV/VIS Spektroskopie untersucht wird. Es wurde zuerst in Anlehnung an die Normen DIN EN ISO 105 C12:2006 und DIN EN ISO 150 C06:2010 gewaschen. Die Untersuchung beider Verfahren ist aufgrund der Unterschiede der Prozessparameter wie Temperatur, Waschmittel und Stärke der mechanischen Belastung notwendig.

Als erste Wäsche wird eine Industriegäsche bei 75 °C (DIN EN ISO 105 C12:2006) durchgeführt, da sie die höchste Waschbeanspruchung aufgrund Temperatur und Waschmechanik darstellt. Danach werden Haushaltswäschen bei 40 °C und 60 °C (DIN EN ISO 150 C06:2010) durchgeführt.

Polyester (100ppm Ag-NP) wurde mit der Industriegäsche in Anlehnung an DIN EN ISO 105 C12 gewaschen. Die Muster wurden so oft gewaschen, bis in den UV/Vis Spektren der gewaschenen Proben kein Ag-NP Peak mehr aufzufinden war (s. Abb.21).

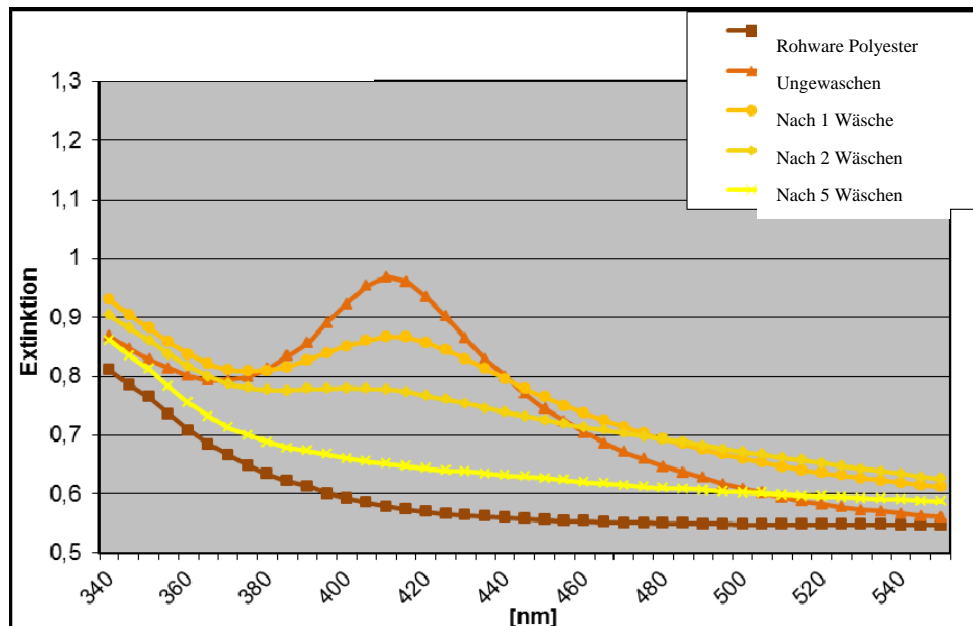


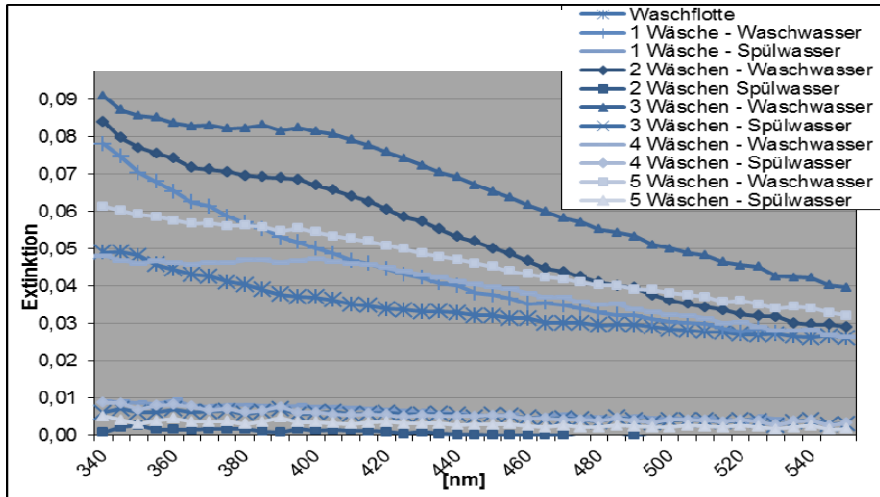
Abb. 21 UV/Vis Spektren von Polyester (100ppm, im Neuzustand und nach Wäschen

Mit jeder Wäsche nimmt der Peak ab, d.h. die nachweisbare Menge an AgNP sinkt und dies bedeutet, dass die Silberausrüstung herausgewaschen wird. Nach 5 Wäschen ist kein Peak mehr sichtbar. Die Silbermenge wurde anhand der Eichreihe bestimmt (s. Tabelle).

Tab.26 Silbergehalt Polyester (100ppm) ungewaschen und nach 1-5 Wäschen (Industriegäsche DIN EN ISO 105 C12, 75 °C)

Polyester (100ppm),			
ungewaschen	nach 1 Wäsche	nach 2 Wäschen	nach 5 Wäschen
100 ppm	50 ppm	30 ppm	n.n.

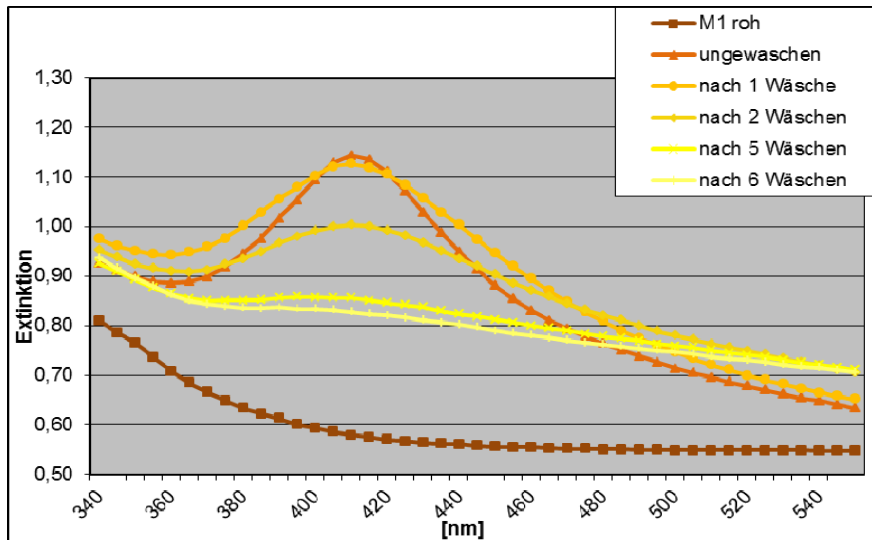
Anschließend wurden die Wasch- und Spülwasser untersucht (s. Abb. 22).



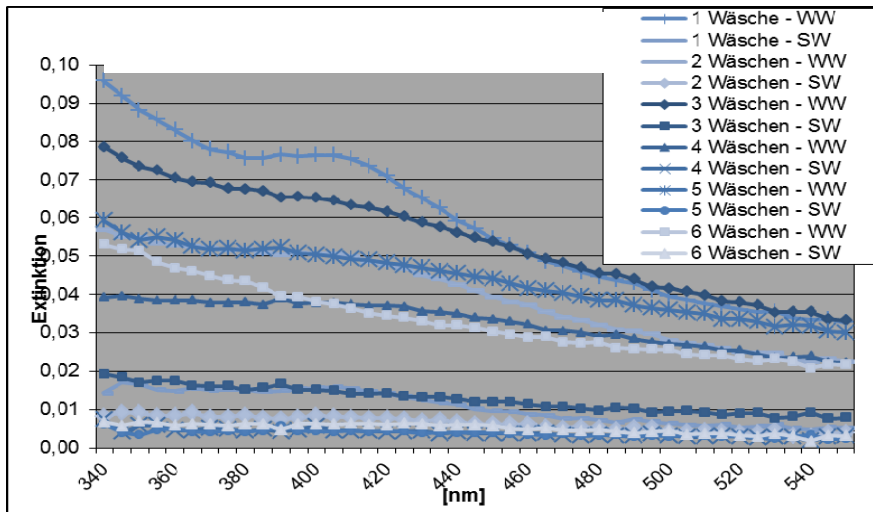
**Abb.22** UV/Vis Spektren der Wasch- und Spülwässer (Polyester, 100ppm, nach Industriewäsche DIN EN ISO 105 C12, 75°C)

Im Waschwasser sind anhand der Ergebnisse der UV/VIS-Spektren keine eindeutige Aussagen zu machen, da bei 420 nm kein eindeutiger Peak aufgrund der sehr flachen Peakform zu erkennen ist und deshalb kann keine Abschätzung der Silbermenge vorgenommen werden.

Wird Polyester mit 200ppm Silbergehalt entsprechend gewaschen, so werden ähnliche Resultate erhalten (s. Abb. 23).



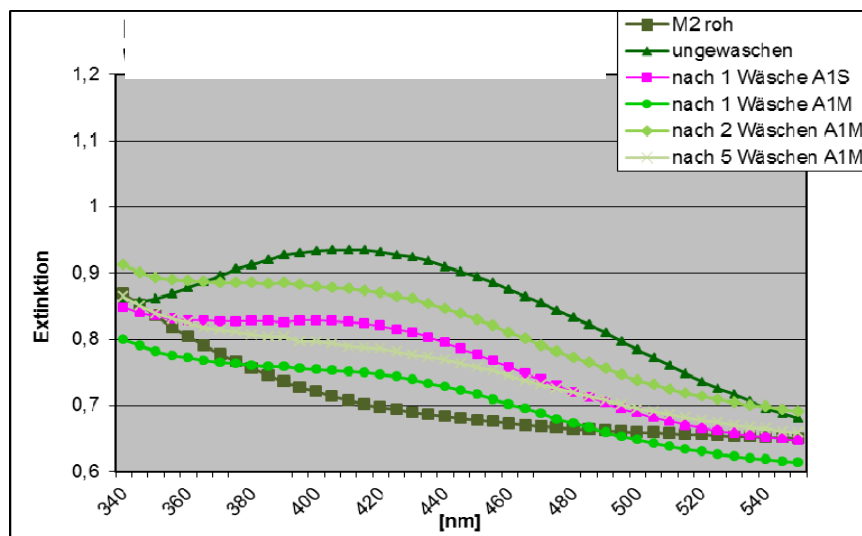
**Abb. 23** UV/Vis Spektren Polyester (200ppm) im Neuzustand und nach Wäschen (Industriewäsche DIN EN ISO 105 C12, 75°C)



**Abb. 24** UV/VIS Spektren des Wasch- und Spülwassers von Polyester (200ppm) (Industriewäsche DIN EN ISO 105 C12, 75°C)

Durch die Industriewäsche bei 75°C wird AgNP aus dem Textil herausgewaschen. Im Wasch- und Spülwasser kann jedoch das AgNP nicht eindeutig mit UV/VIS-Messungen identifiziert werden. Beim Waschwasser kann noch ein sehr flacher Peak für das AgNP gefunden werden; in den Spülwässern liegt der AgNP deutlich unter der Nachweisgrenze.

Von der Baumwolle (200ppm) werden die AG-NP ebenfalls schnell ausgewaschen (s. Abb. 25) und hier wird im Waschwasser ein deutlicher Peak für AgNP bei 410 nm gefunden (s. Abb. 26).



**Abb. 25** UV/VIS-Spektren von Baumwolle (200ppm) im Neuzustand und nach mehreren Wäschen (Industriewäsche DIN EN ISO 105 C12, 75°C)

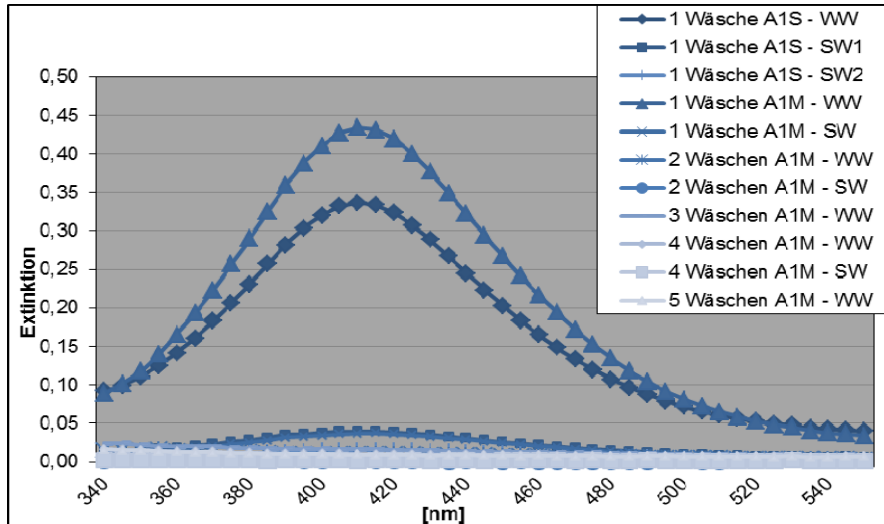
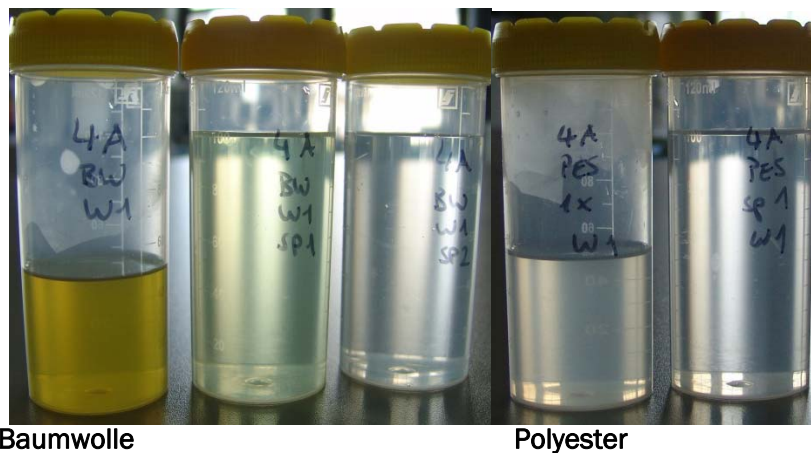


Abb. 26 UV/VIS-Extinktion von Ag-NP im Waschwasser nach verschiedenen Wäschen von Baumwolle (200ppm) (Industriewäsche DIN EN ISO 105 C12, 75 °C)

Das Waschwasser und das Spülwasser von Baumwolle (mit 200ppm ausgerüstet) zeigen im Gegensatz zum Wasch- und Spülwasser des Polyesters eine deutliche gelbe Verfärbung (s. Abb.27) zeigt Wasch- und Spülwasser von Baumwolle (200ppm) und Polyester (200ppm) nach einer Wäsche.



Baumwolle

Polyester

Abb. 27 Wasch- und Spülwasser von Baumwolle (200ppm) und Polyester (200ppm) nach Industriewäsche (DIN EN ISO 105 C12, 75 °C)

Wird das Waschwasser (Baumwolle) verdampft, so bleibt ein gelblicher Rückstand und weiße Partikel zurück (s. Abb.28); dieser Rückstand enthält 18 ppm Silber (ICP-MS)

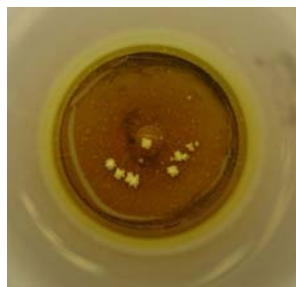


Abb. 28 Rückstände von ausgetrocknetem Waschwasser (Baumwolle, Waschwasser nach 1 Industriewäsche (DIN EN ISO 105 C12, 75 °C)

Veränderungen der Ausrüstungsparameter (Erhöhung des Binderanteils, Veränderung der Fixiertemperatur, andere Bindersysteme (Polurethanbasis), Veränderung der Auftragsparameter etc. usw.) brachten keine wesentliche Verbesserung der Waschbeständigkeit.

Aufgrund der widersprüchlichen Ergebnisse wurden Wasch- und Spülwasserproben in Kunststoffbehältern mit Schraubverschluss zur Partikelgrößenanalyse an die TU Dresden versandt (s. Tabelle 27.)

**Tab. 27 Wasserproben für DLS-Analytik**

	Probe
1A	Waschwasser Baumwolltextil 250 ppm Silbergehalt
1B	Spülwasser 1 Baumwolltextil mit 250 ppm Silbergehalt
1C	Spülwasser 2 Baumwolltextil mit 250 ppm Silbergehalt
2A	Waschwasser Polyestertextil mit 100 ppm Silbergehalt
2B	Spülwasser Polyestertextil mit 100 ppm Silbergehalt
3	Waschwasser Baumwolle, unausgerüstetes Textil
4	Waschwasser Polyester, unausgerüstetes

:

Die Proben wurden bis zur Charakterisierung im Kühlschrank gelagert. Vor der Vermessung wurden die Proben bei Zimmertemperatur und vor Licht geschützt 2 bis 4 h im Schrank aufbewahrt.

### Untersuchungsmethoden

Die Proben wurden zum einen mit Hilfe der Dynamischen Lichtstreuung (DLS) und zum anderen, mittels UV/Vis-Spektroskopie bewertet. Die DLS-Messungen wurden mit dem HPPS (*Malvern Instruments*) durchgeführt. Hierfür wurden die Proben vor der Messung 15 Minuten im Gerät auf 25 °C temperiert und anschließend bei fester Küvettenposition 10-mal 60 sec vermessen. Die erfassten Korrelationsfunktionen wurden mit der geräteeigenen Software (*DT-Software, Version 4.20*) unter Verwendung der Kumulatenmethode ausgewertet. Daraus ergeben sich der mittlere intensitätsgewichtete Partikeldurchmesser  $x_{cum}$ , welcher das harmonische Mittel der intensitätsgewichteten Partikelgrößenverteilung des effektiven, hydrodynamischen Durchmessers beschreibt, und der Polydispersitätsindex (Pdl), was ein Maß für die breite der Verteilung (je größer der Pdl, desto polydisperser/breiter ist die Verteilung der Probe) ist.

Die Transmission wurde mit Hilfe des UV/Vis-Spektrometers Specord S10 (*Carl Zeiss*) in einem Wellenlängenbereich von 200 nm bis 1000 nm aufgenommen. Die Untersuchungen wurden je nach optischer Konzentration in einer 2, 4, 10, 50 bzw. 100 mm Quarzglas-Küvette durchgeführt. Jede Messung besteht aus 200 Scans (Einzelmessungen).

Alle Proben wurden sowohl mittels DLS als auch mittels UV/Vis-Spektroskopie bewertet. Hierfür wurden die Proben nach kurzem Aufschütteln in ihrem Ausgangszustand und nach verschiedenen Filtrationsstufen vermessen. Für die Filtration wurden 0,45 µm und 0,22 µm MCE-Spritzenfilter (Mixed Cellulose Ester) sowie 0,1 µm PVDF-Spritzenfilter verwendet.

### Proben 1A, 1B und 1C

In der Tabelle 28 sind die Ergebnisse der DLS, die mittlere intensitätsgewichtete Partikelgröße  $x_{cum}$  und Pdl, sowie die der UV/Vis-Spektroskopie, Wellenlänge  $\lambda(T_{min,Ag})$  und der Wert  $T_{min,Ag}$  des Minimums der Transmission beim Oberflächenplasmonenpeak für die unterschiedlichen Wässer der Probe 1, Baumwolltextil mit 250 ppm Silbergehalt, aufgeführt. Die Abbildungen 1a-c zeigen die gemessenen Transmissionsverläufe für die Proben.

**Tab. 28 Ergebnisse der DLS und der UV/Vis-Spektroskopie für Probe 1A, 1B und 1C, in Klammer ist die optische Weglänge (Küvettdicke) der spektroskopischen Messung angegeben**

Probe	DLS		UV/Vis-Spektroskopie	
	$x_{cum}$ [nm]	Pdl	$\lambda(T_{min,Ag})$ [nm]	$T_{min,Ag}$ [%]
<b>1A - Ausgangszustand</b>	123 ± 27,1	0,765 ± 0,160	410	16,9 (4)
0,45 µm MCE-Filter	40,3 ± 0,35	0,512 ± 0,005	410	30,3 (4)
+ 0,22 µm MCE-Filter	39,1 ± 0,29	0,478 ± 0,007	410	30,5 (4)
+ 0,1 µm PCDF-Filter	34,9 ± 0,53	0,463 ± 0,027	410	29,3 (4)
<b>1B – Ausgangszustand</b>	221 ± 84,1	0,610 ± 0,170	410	15,3 (50)
0,45 µm MCE-Filter	66,4 ± 2,40	0,496 ± 0,019	410	23,3 (50)
+ 0,22 µm MCE-Filter	52,4 ± 1,31	0,467 ± 0,028	410	23,6 (50)
+ 0,1 µm PCDF-Filter	38,6 ± 0,47	0,439 ± 0,036	410	25,1 (50)
<b>1C - Ausgangszustand</b>	275 ± 40,6	0,824 ± 0,168	406	53,8 (100)
0,45 µm MCE-Filter	81,5 ± 4,02	0,498 ± 0,064	412	79,2 (100)
+ 0,22 µm MCE-Filter	71,3 ± 5,79	0,470 ± 0,080	411	79,1 (100)
+ 0,1 µm PCDF-Filter	57,5 ± 6,53	0,380 ± 0,113	410	79,9 (100)

Die Untersuchungen mittels UV/Vis-Spektroskopie zeigen, dass bereits bei der Ausgangssuspension der charakteristische Plasmonenpeak von Silber wiederzufinden ist. Dieser liegt bei allen Probenzuständen um die 410 nm, was einer mittleren Partikelgröße von 44 nm entspricht.

Der Vergleich der unfiltrierten und filtrierten Probe zeigt, dass der Verlauf des reinen Silbers von der Absorption der Schwebestoffe überlagert. Durch die Filtration werden diese entfernt, was vor allem an der Änderung der Transmission in dem höheren Wellenlängenbereich zu erkennen ist. Die Transmission am Plasmonenpeak erhöht sich in Folge der Filtration mit einem 0,45 µm MCE-Spritzenfilter von 16,9 % auf 30,2 % bei einer optischen Weglänge von jeweils 4 mm. Der größte Anteil der Änderung lässt sich auf die Schwebestoffe zurückzuführen und nur ein geringer Teil auf die Austragung von Silberpartikel, welcher aber nicht vermieden werden kann. Des Weiteren sei darauf hingewiesen, dass bei der Filtration auch Partikel kleiner der theoretischen Trenngröße aufgrund von z. B. Kuchenfiltration und dem Anhaften der feinen Partikel an den größeren, hier Schwebestoffen, zurückgehalten werden können. Mit kleiner werdendem Filter nimmt daher i.d.R. auch immer die Transmission leicht zu.

Aus der Lage des Peaks kann mit Hilfe des entwickelten Berechnungsprogramms für UV/Vis-Spektren die theoretische Partikelgröße und Konzentration berechnet werden. Danach ergeben sich für die filtrierte Probe 1A z.B. Konzentrationen von 9,7 mg/L (0,45 µm MCE-Filter), 9,7 mg/L (0,22 µm MCE-Filter) und 10,0 mg/L (0,1 µm PVDF-Filter) unter der Annahme von quasi monodispers verteilten Silberpartikeln.

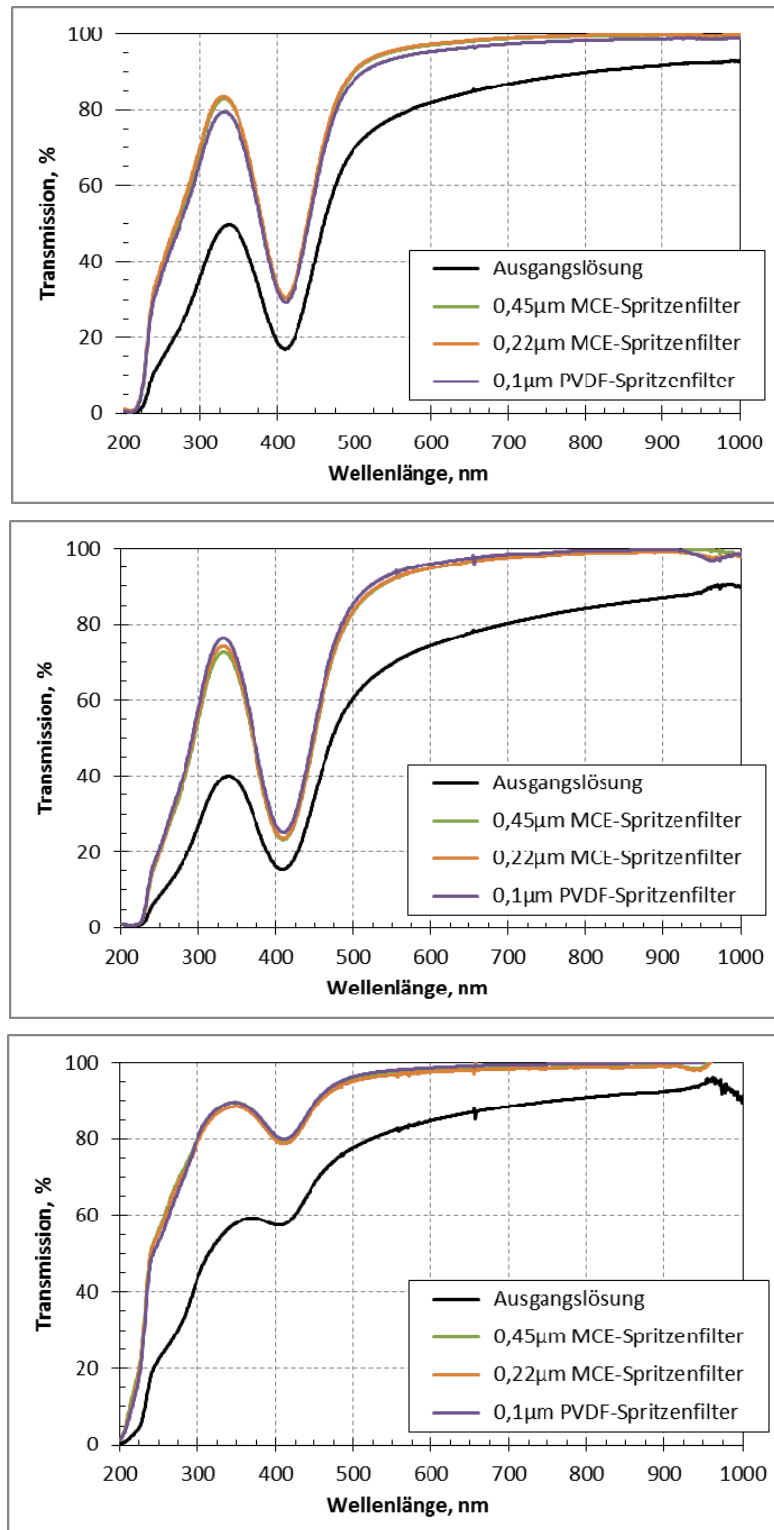


Abb.29 Transmissionsverläufe von Probe 1A (oben), 1B (mittig) und 1C (unten) als Ausgangslösung (schwarz) sowie nach unterschiedlichen Filtrationsstufen: 0,45 µm (grün), 0,22 µm (orange) und 0,1 µm (lila); Probe 1A alle Messungen mit der 4 mm, Probe 1B mit der 50 mm und Probe 1C mit der 100 mm Quarzglasküvette

Tab 29 Ergebnisse der UV/Vis-Spektroskopie und die sich mit Hilfe des Berechnungsprogramms daraus ergebenden theoretischen Größen und Konzentrationen an Ag-Partikel für Probe 1A, 1B und 1C

Probe 1	UV/Vis-Spektroskopie		Silberpartikel	
	$\lambda(T_{\min,Ag})$ [nm]	$(T_{\min,Ag})$ [nm]	x [nm]	$C_m$ [mg/L]
<b>1A - Ausgangszustand</b>	410	16,9 (4)	44	14,43
0,45 $\mu\text{m}$ MCE-Filter	410	30,3 (4)	44	9,71
+ 0,22 $\mu\text{m}$ MCE-Filter	410	30,5 (4)	44	9,66
+ 0,1 $\mu\text{m}$ PCDF-Filter	410	29,3 (4)	44	9,96
<b>1B - Ausgangszustand</b>	410	15,3 (50)	44	1,22
0,45 $\mu\text{m}$ MCE-Filter	410	23,3 (50)	44	0,95
+ 0,22 $\mu\text{m}$ MCE-Filter	410	23,6 (50)	44	0,94
+ 0,1 $\mu\text{m}$ PCDF-Filter	410	25,1 (50)	44	0,90
<b>1C - Ausgangszustand</b>	406	53,8 (100)	40	0,19
0,45 $\mu\text{m}$ MCE-Filter	412	79,2 (100)	46	0,08
+ 0,22 $\mu\text{m}$ MCE-Filter	411	79,1 (100)	45	0,08
+ 0,1 $\mu\text{m}$ PCDF-Filter	410	79,9 (100)	44	0,07

Die nachfolgende Tabelle und Abbildung zeigt die Ergebnisse der DLS-Messungen von Wasch- und Spülwasser eines Polyestertextil (100 ppm Ag). Im UV/Vis-Spektrum sind keine charakteristischen Plasmonenpeak für Silber in beiden Proben zu finden. Die mit Hilfe der DLS gemessenen Partikelgrößen stammen von Schwebestoffen und Rückständen vom Waschmittel.

Tab. 30 Ergebnisse der DLS und der UV/Vis-Spektroskopie für Probe 2A und 2B

Probe 1	DLS		UV/Vis-Spektroskopie	
	$x_{cum}$ [nm]	PdI	$\lambda(T_{\min,Ag})$ [nm]	$T_{\min,Ag}$ [%]
<b>1A - Ausgangszustand</b>	271 $\pm$ 11,3	0,487 $\pm$ 0,031	-	-
0,45 $\mu\text{m}$ MCE-Filter	109,2 $\pm$ 1,35	0,482 $\pm$ 0,025	-	-
+ 0,22 $\mu\text{m}$ MCE-Filter	94,9 $\pm$ 0,54	0,437 $\pm$ 0,012	-	-
+ 0,1 $\mu\text{m}$ PCDF-Filter	64,6 $\pm$ 0,80	0,342 $\pm$ 0,040	-	-
<b>1B - Ausgangszustand</b>	431 $\pm$ 36,1	0,533 $\pm$ 0,070	-	-
0,45 $\mu\text{m}$ MCE-Filter	205 $\pm$ 5,08	0,368 $\pm$ 0,020	-	-



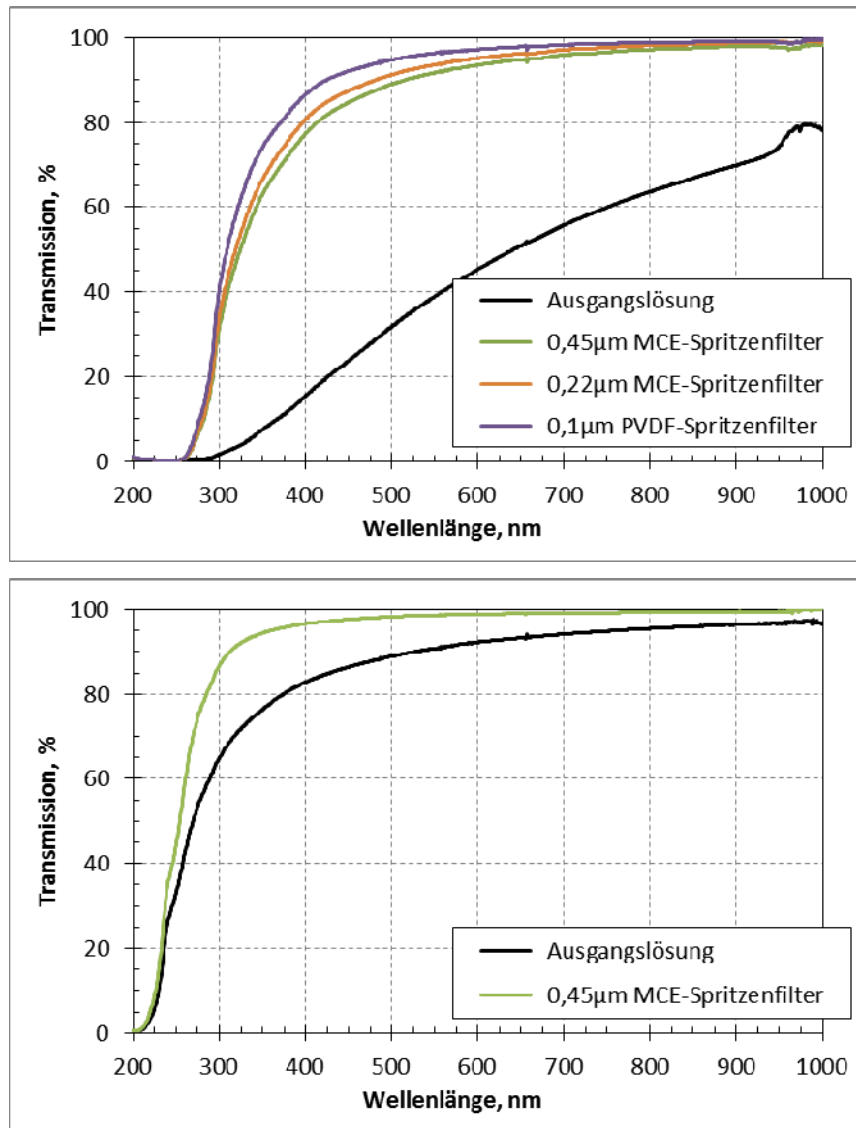
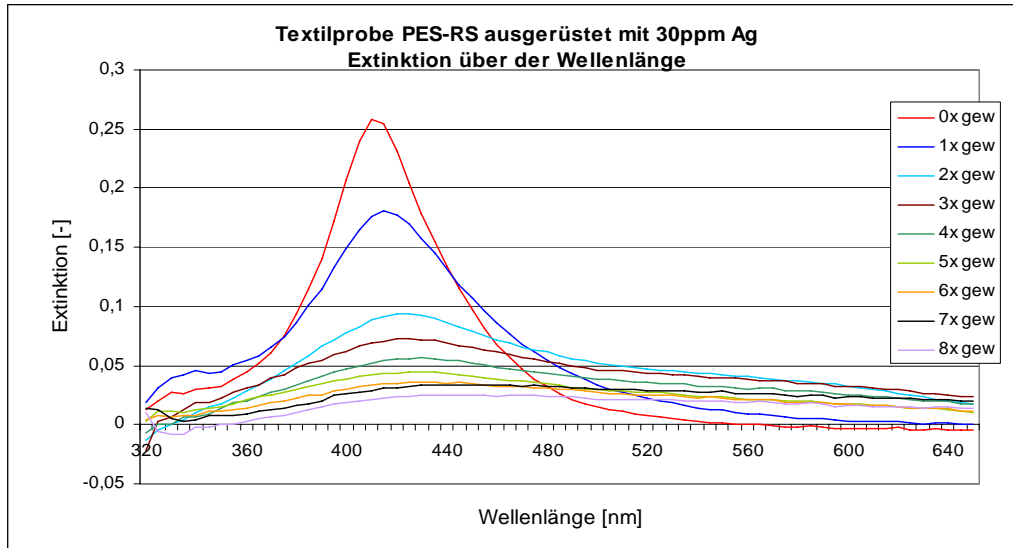


Abb. 30 Transmissionsverläufe von Probe 2A (oben) und 2B (unten) als Ausgangslösung (schwarz) sowie nach unterschiedlichen Filtrationsstufen: 0,45 µm (grün), 0,22 µm (orange) und 0,1 µm (lila); Probe 2A und 2B alle Messungen mit der 50 mm Quarzglasküvette

Die Spektren der Waschwässer von blindbeschichteten Polyester und Baumwolle zeigen wie erwartet keinen charakteristischen Peak für AgNP im UV/VIS-Spektrum.

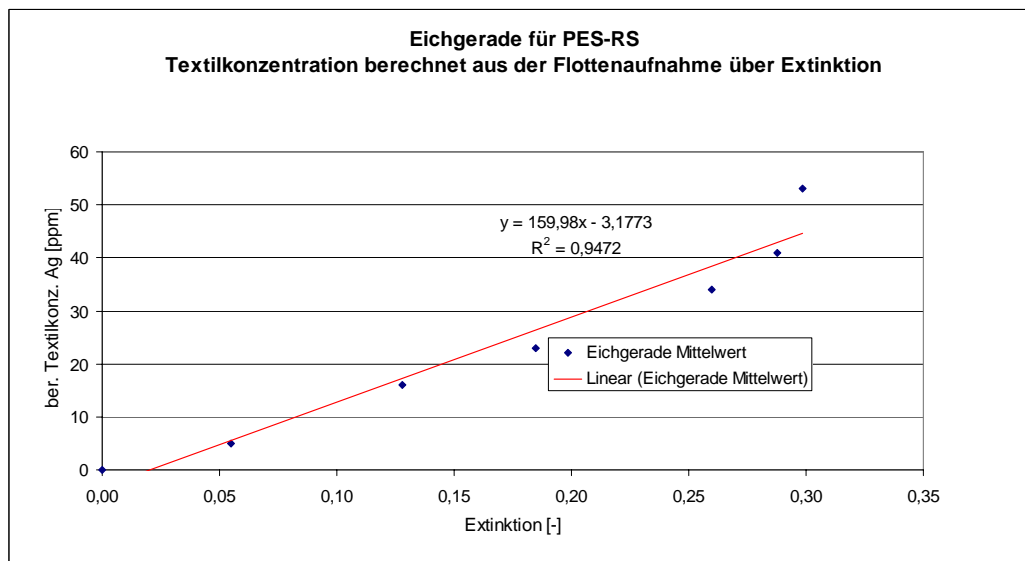
Die graphische Auswertung der UV-VIS-Messung zeigt, wie sich die Ag-NP-Konzentration der untersuchten Textilien mit zunehmender Anzahl an Waschgängen verändert. Wie in nachfolgendem Beispiel (Polyester, 30ppm, Industriegäsche nach DIN EN ISO 15797) zu sehen, ist deutlich erkennbar, dass nach jedem Waschzyklus der Extinktionspeak bei 410nm, der charakteristischen Wellenlänge für Nanosilber, abnimmt und breiter wird. Außerdem ist ein Shift der Maxima hin zu größeren Wellenlängen erkennbar.



**Abb. 31** Abnahme des Extinktionsmaximums mit zunehmender Anzahl an Waschzyklen (Industriewäsche nach DIN EN ISO 15797)

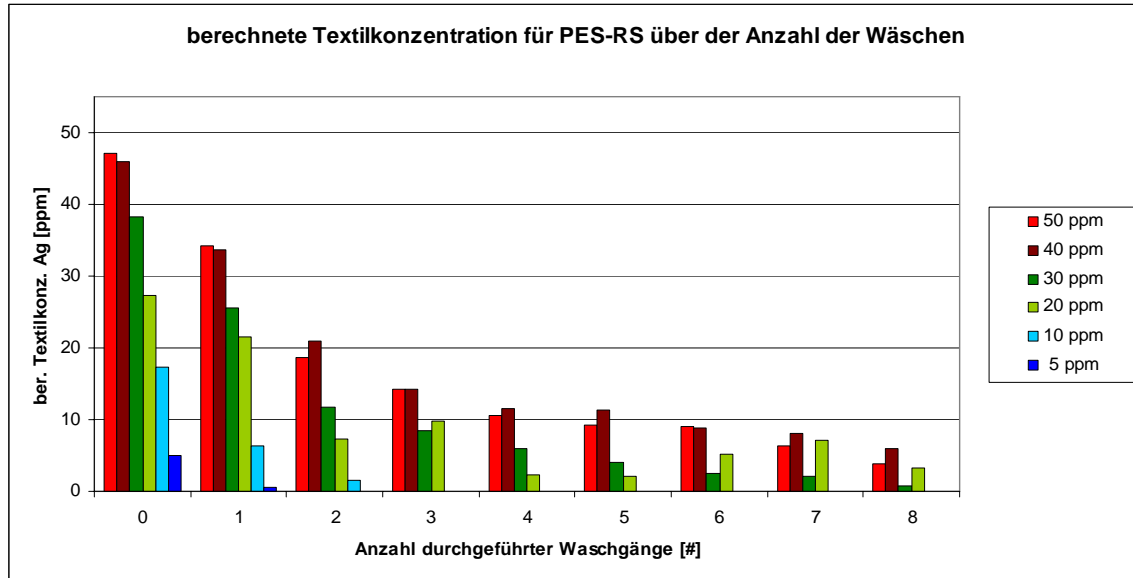
Bei einer Ausrüstung von 30ppm war bei den Polyester-Textilien nach 5 Wäschen kein eindeutiger Extinktionspeak mehr erkennbar.

Über die Erstellung von Eichgeraden aus den Werten der Extinktionsmaxima kann die Konzentration auf den gewaschenen Textilien berechnet werden.



**Abb. 30** Eichgerade zur Berechnung einer unbekanntem Textilkonzentration anhand der Extinktionsmesswerte für PES

Aus den Messwerten der Extinktionsmaxima lassen sich über die Geradengleichungen der Eichgeraden die Textilkonzentrationen nach mehreren Wäschen darstellen. Die Ergebnisse dieser Auswertung zeigen, dass bei den niedrig ausgerüsteten PES-RS Textilien mit 5-10 ppm schon nach ein bis zwei Wäschen kein verwertbarer Extinktionspeak mehr nachweisbar ist. Bei höheren Konzentrationen lassen sich noch Maximalwerte auswerten, die Kurven sind nach mehreren Wäschen jedoch extrem flach und breit. Bereits nach 4 Wäschen wurden demnach mindestens 80% der Silberausrüstung bei allen untersuchten Konzentrationen ausgewaschen, danach sind nur noch minimale Konzentrationsveränderungen feststellbar (s. Abb 33).



**Abb. 33** Abnahme der Textilkonzentration für PES, berechnet aus der Gleichung der Eichgeraden (Industriewäsche DIN EN ISO 15797)

Im Waschwasser sowie im Spülwasser konnte auch bei der Höchstkonzentration von 50ppm spektroskopisch keine Extinktion nachgewiesen werden. Die Konzentration von Ag-NP im Wasch- und Spülwasser liegt unter der Nachweisgrenze von ca. 5ppm dieser Methode. Dieses Ergebnis lässt sich über ein einfaches Rechenbeispiel gut nachvollziehen.

- Annahme:
- nach dem ersten Waschgang kommt es zur Abnahme der Textilkonzentration an Ag um  $\Delta c = 5\text{ppm}$ ,
  - die eingewogene Textilprobe hat eine Masse von  $m_T = 17,65\text{g}$
  - die ungefähre Menge an Waschflotte beträgt  $m_W = 90\text{ml}$  bzw.  $90\text{g}$

Folgerung: Absolute Menge  $m_{Ag}$ , die vom Textil in die Waschflotte gelangt

$$m_{Ag} = \Delta c \cdot m_T$$

$$m_{Ag} = 5 \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \cdot 0,01765\text{kg} = 0,09\text{mg}$$

Konzentration in der Waschflotte  $c_W$

$$c_W = \frac{m_{Ag}}{m_W}$$

$$c_W = \frac{0,09\text{mg}}{0,09\text{kg}} = 1 \frac{\text{mg}}{\text{kg}} = 1\text{ppm}$$

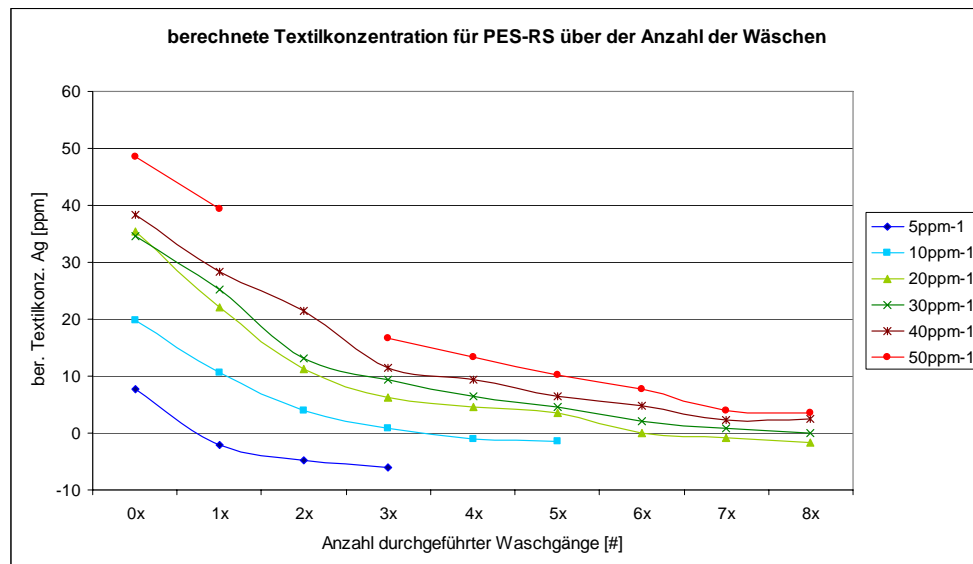
Ein Nachweis in dieser Größenordnung ist mit der durchgeführten UV-VIS-Messung nicht möglich. Auch das Eindampfen und damit Aufkonzentrieren einzelner Stichproben auf ein Zehntel der Ausgangsmenge brachte keinen Erfolg, da die Trübung der eingedampften Probe zu stark war, um einen Peak bei der charakteristischen Wellenlänge von Ag-NP bei 410nm zu erkennen.

Die Abnahme der Extinktionsmaxima der Extinktionskurven zeigt eine stetige Abnahme der AgNP-Konzentration mit zunehmender Waschzyklenzahl schließen. Dabei findet der größte Teil der Auswaschung schon während der ersten vier Waschzyklen statt. Unter Verwendung der Kalibriergeraden lässt sich eine Auswaschung von ca. 80% nach 3-4 Wäschen feststellen. Allerdings ist die quantitative Aussagefähigkeit dieser Methode beschränkt, da die Auswertung der Extinktionspeaks schwierig ist, denn zur Auswertung müsste der Maximalwert zusammen mit

der integralen Fläche unter der Kurve berücksichtigt werden. Die Baselines der verschiedenen Kurven sind jedoch nicht deckungsgleich, dadurch können die integrierten Flächeninhalte schlecht miteinander verglichen werden. Auch eine Korrektur der Baselines führte zu keiner Verbesserung. Erschwerend kommt hinzu, dass mit zunehmender Anzahl an Waschzyklen eine Verbreiterung der Peaks sowie ein leichter Shift in Richtung größerer Wellenlängen stattfinden. Diese Beobachtungen deuten auf eine Veränderung der Partikelgrößenverteilung, der Partikelform oder -oberfläche oder auch des umgebenden Mediums hin. Ein Rückschluss, welcher dieser Parameter ausschlaggebend für die Veränderung des Peaks ist, ist jedoch nicht möglich.[23]. Zur Auswertung konnten daher nur die Extinktionsmaxima verwendet.

### Ergebnisse der farbmtrischen Messungen

Über den Kubelka-Munk-Zusammenhang wurden die gemessenen Remissionswerte am Remissionsminimum ausgewertet, um so die Veränderung der Konzentration an Ag-NP bestimmen zu können. Dabei wurde zuerst wie bei der UV-VIS-Messung eine Eichgerade erstellt. Hierfür wurden die Remissionswerte gemäß der Gleichung 1 in die entsprechenden K/S-Koeffizienten umgerechnet und mit der ausgerüsteten Konzentration verknüpft. Daraus ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Über die Geradengleichung dieser Eichgerade lässt sich wiederum die unbekannte Konzentration der gewaschenen Textilstücke berechnen. Die Ergebnisse sind in den folgenden Diagramm (Abb. 34 ) dargestellt.



**Abb. 34** Abnahme der Textilkonzentration für PES-RS, berechnet aus der Gleichung der Eichgeraden nach Kubelka-Munk

Die graphische Auswertung der farbmtrischen Messungen unterstützt die Ergebnisse der UV-VIS-Messung. Der Großteil des ausgewaschenen Silbers geht bereits nach den ersten vier Waschgängen verloren. Allerdings laufen die ermittelten Konzentrationen bei geringer Ausrüstung von 5-10ppm schon nach wenigen Waschzyklen in den negativen Zahlenbereich. Auch bei hohen Konzentrationen lässt sich dieses Phänomen beobachten. Die Auswertung der Farbkoordinaten  $a^*$  und  $b^*$ , welche den Farbton und die Sättigung beschreiben, und der Helligkeit  $L^*$  brachten keine verwertbaren Ergebnisse in Zusammenhang mit der zu ermittelnden Textilkonzentration.

Die Ergebnisse der farbmtrischen Messungen stimmen mit denen der UV-VIS-Messung sehr gut überein. Auch die auftretenden Probleme sind daher ähnlich. Ein Vorteil dieser Messungen stellt die Dreifachbestimmung jedes einzelnen Messwertes dar, welche Konzentrationsschwankungen auf dem Textil und Ausreißen entgegenwirkt. Problematisch ist aber auch hier die quantitative Aussagekraft, die ebenfalls auf einer theoretisch berechneten Kalibriergeraden basiert. Ohne die Verwendung zusätzlicher Messmethoden ist sie auch in diesem Fall zu gering.

Ein weiteres großes Problem stellt die Kalibriergerade selber dar, da sie angewendet auf die gemessenen Remissionswerte schon nach wenigen Wäschen negative Konzentrationswerte erzeugt und daher keinen realistischen Konzentrationsverlauf darstellt. Dies könnte daran liegen, dass die Kalibriergerade anhand ungewaschener Textilstücke erstellt wurde. Durch die Wäsche findet bei den zu untersuchenden Textilstücken jedoch eine zusätzliche Farbveränderung und Vergrauung statt, welche bei der Kalibrierung unberücksichtigt bleibt. Aufgrund der berechneten negativen Textilkonzentrationen und dem fehlenden Informationszuwachs im Vergleich zur eingesetzten UV-VIS-Messung wurde zukünftig auf die Verwendung dieser Methode verzichtet. Für eine repräsentative quantitative Aussage über die Veränderung der AgNP-Konzentration auf den Textilproben und die Anreicherung im anfallenden Waschwasser reicht die spektrometrische Untersuchung nicht aus. Die farbmetrische Messung zur Bestimmung der Textilkonzentration erwies sich als ungeeignet. Der Nachweis von AgNP in Waschproben mittels UV-VIS-Messung ist ebenfalls in vielen Fällen unbefriedigend.

### Optimierung der Waschversuche

Um die Handhabung der Probetextilien während der Waschversuche zu erleichtern, wurden Untersuchungen zum Einfluss der Probenvorbereitung sowie der Verwendung von Begleitgewebe durchgeführt. Probenmaterial war Polyestergerewebe mit 100 ppm AgNP. Dazu wurde es in 80x160 mm große Probestücke geschnitten und mehrere Waschversuche in Anlehnung an DIN EN ISO 105 C12-2S durchgeführt. Es sollten Erkenntnisse über die Auswirkung der Probenvorbereitung, d.h. der Einfluss der Erstellung von Säckchen auf das Auswaschverhalten im Vergleich zu unvernähten, offenen Textilienstreifen generiert werden. Weiterhin wurde untersucht, ob die Zugabe von verschiedenem Begleitgewebe eine maßgebliche Veränderung des Auswaschverhaltens bewirkt. Tabelle zeigt eine Übersicht über die verschiedenen Arten der Probenvorbereitung, sowie der Verwendung von Begleitgewebe.

**Tab. 31 Übersicht über die Vorbereitung der Probetextilien und die verwendeten Begleitgewebe**

Probennummer	Beschreibung der Probenvorbereitung	verwendetes Begleitgewebe	Gewicht Probe [g]	Gewicht Probe + Begleitgewebe [g]	Menge Waschflotte [ml]
1	2 offene Textilstücke	Multifaser 80x100 mm	4,89	7,16	107,4
2	2 offene Textilstücke	Einzelfaser PES+BW je 80x100 mm	4,93	6,86	102,9
3	2 offene Textilstücke	-	4,90		73,5
4	1 offenes Textilstück	-	2,47		74,2
5	2 Säckchen	Multifaser 80x100 mm	4,90	7,27	109
6	2 Säckchen	Einzelfaser PES+BW je 80x100 mm	4,92	6,81	102,1
7	2 Säckchen	-	4,96		74,4
8	2 Säckchen	-	4,91		73,6

Bei den Proben 1-4 wurden die offenen, unvernähten Textilstücke zusammen mit 75 Edelstahlkugeln in die Waschzylinder gegeben. Die Proben 5-8 wurden zu Säckchen verarbeitet, welche mit jeweils 25 Kugeln gefüllt wurden. Zusätzlich wurden in den Waschzylinder nochmals 25 Edelstahlkugeln zur Simulation der Mechanik während des Waschprozesses gegeben. Den Proben 1 und 5 wurde als Begleitgewebe ein Multifaser-Begleitgewebe aus Triacetat, gebleichter Baumwolle, Polyamid, Polyester, Acryl und Viskose gemäß der DIN EN ISO 105 C12-2S zugefügt. Zu den Proben 2 und 6 wurden zwei Einzelfaser-Begleitgewebe, eines bestehend aus Baumwolle und eines aus Polyester (gemäß DIN EN ISO 105 C12-2S) der Textilprobe beim Waschgang

zugefügt werden. Die Proben mit den Nummern 3, 4, 7 und 8 wurden ohne Belegewebe gewaschen. Bei der Probe Nr. 4 wurde die halbe Menge an Textil verwendet, während die Menge an Waschflotte konstant gehalten wurde.

Die einzelnen Textilstücke der acht verschiedenen Waschversuche wurden vor und nach dem Waschgang mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie auf die Anwesenheit von AgNP und den Trend der Auswaschung untersucht. Auch die verwendeten Begleitewebe wurden mittels UV/VIS-Spektroskopie qualitativ untersucht.

Tab. zeigt die Messergebnisse der maximalen Extinktion der Probetextilien 1-8 vor und nach dem Waschgang (Mittelwert) mittels UV/VIS-Spektroskopie. In jeder Waschprobe, außer der Probennummer 4, befanden sich dabei zwei textile Einzelproben. Die Proben 1-4 Proben zeigen hohe Schwankungen der Extinktionswerte der Einzelproben (Differenzwerte von 0,07 bis 0,18) und daher wurde bei den Proben 5-8 jedes einzelne Textilstück 4-fach analysiert und anschließend ein Mittelwert gebildet. Damit wurde der Differenzwert der Einzelproben auf 0,01-0,1 reduziert. Die Extinktionskurven der einzelnen Textilstücke der Probennummern 5-8 stimmen sehr gut über und lassen eine repräsentative Trendaussage zu.

**Tab. 32 Messergebnisse der maximalen Extinktion (UV/VIS) der Probetextilien 1-8 vor und nach dem Waschgang**

Einzelne Probennr.	Kurzbeschreibung der Textilproben	Mittelwert der max. Extinktion vor dem Waschgang	Mittelwert der max. Extinktion nach dem Waschgang	Rückgang der max. Extinktion [-]	Rückgang der max. Extinktion [%]
1-1+1-2	2 Textilstücke mit Multifaser	0,624	0,427	0,196	31,5
2-1+2-2	2 Textilstücke mit Einzelfaser	0,580	0,516	0,064	11,1
3-1+3-2	2 Textilstücke	0,587	0,557	0,030	5,1
4-1	1 Textilstück	0,556	0,446	0,110	19,7
5-1+5-2	2 Säckchen mit Multifaser	0,572	0,452	0,121	21,1
6-1+6-2	2 Säckchen mit Einzelfaser	0,553	0,456	0,097	17,5
7-1+7-2	2 Säckchen	0,586	0,496	0,090	15,4
8-1+8-2	2 Säckchen	0,562	0,490	0,072	12,8

Tab. dass der prozentuale Rückgang der maximalen Extinktion bei der Verwendung von Multifasergewebe bei beiden Arten der Textilvorbereitung am größten ist, bei der Probe 1 um einen Rückgang von 31,5 %, bei der Probennummer 5 um 21,2 %. Der zweitgrößte Rückgang fand unter Zugabe von Einzelfasergewebe als Begleitewebe bei den Proben 2 und 6 statt. Die geringste Extinktionsabnahme fand bei den Proben ohne Verwendung von Begleitewebe 3, 7 und 8 statt. Eine verstärkte Extinktionsabnahme ergab sich bei der reduzierten Textilmenge der Probennummer 4. Diese Ergebnisse sind für die Proben 1-4 in der Abb., für die Proben 5-8 in Abb. 36 veranschaulicht.

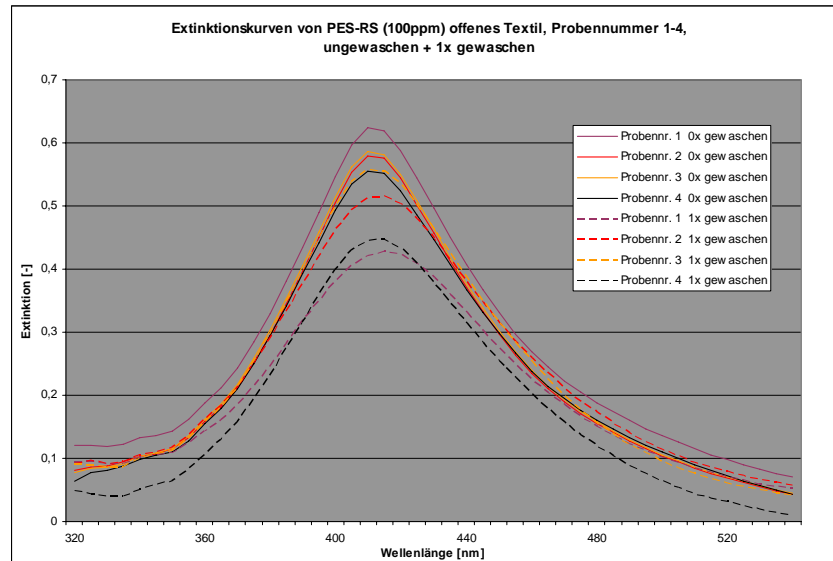


Abb. 35 Extinktionskurven (UV/VIS) der ungewaschenen und gewaschenen Proben 1-4

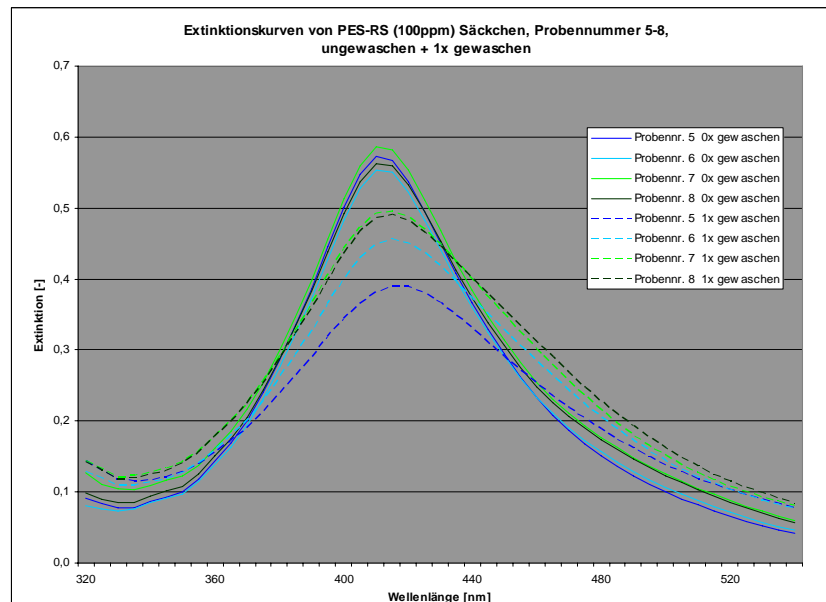
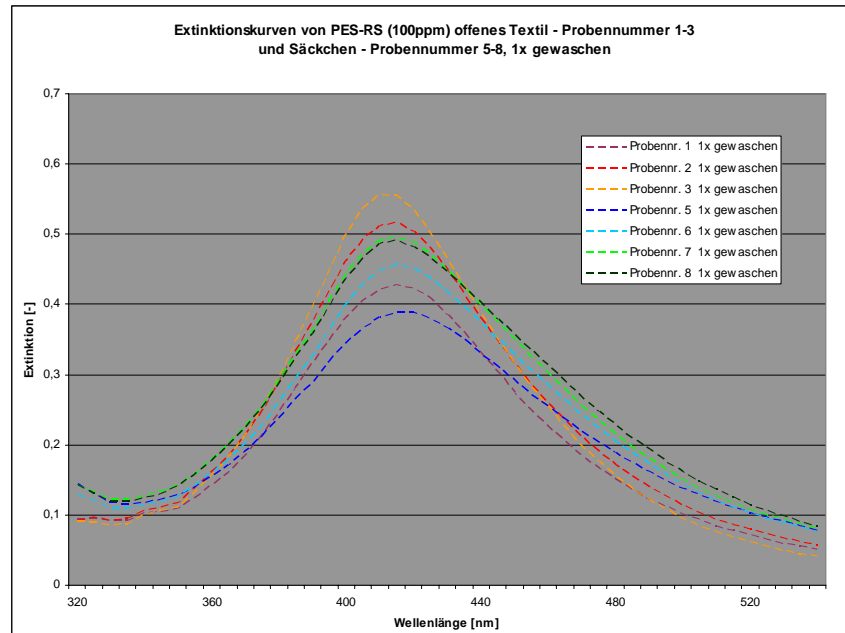


Abb. 36 Extinktionskurven der ungewaschenen und gewaschenen Proben 5-8

Der Vergleich der Extinktionskurven zeigt, dass die Kurven der Proben 5-8 vor dem Waschgang deutlich näher zusammenliegen, als die der Proben 1-4. Durch die Mittelwertbildung aus 8 statt 2 Einzelwerten rücken die Ausgangswerte näher zusammen, eine mögliche Inhomogenität in der Textilausrüstung wird ausgeglichen, und die Aussagekraft über den Einfluss der Begleitgewebe nimmt zu. Bestätigt wird dies durch die gute Übereinstimmung der Werte der gleich behandelten Proben 7 und 8.

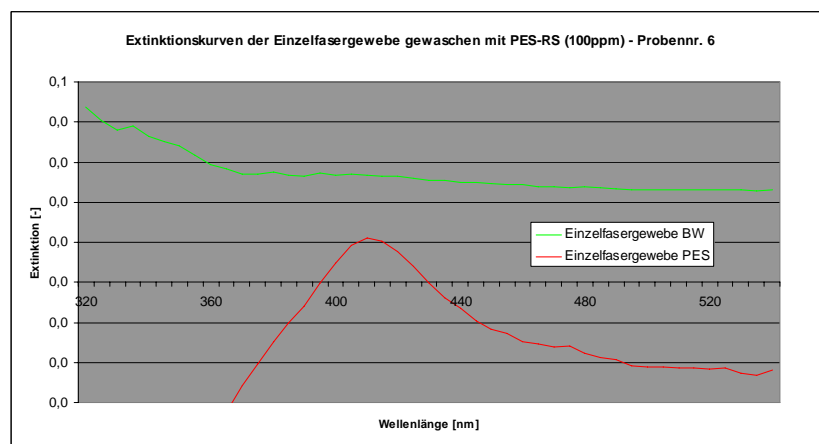
Abb. 37 zeigt einen Vergleich der Extinktionskurven der Proben 1-3 und 5-8 nach dem Waschgang. Die Bereiche der maximalen Extinktion befinden sich für beide Varianten nach der Wäsche in derselben Größenordnung befinden. Tendenziell liegen die Werte der Probetextilien 5-8, welche zu Säckchen verarbeitet wurden, leicht unter den Werten der offenen Textilien 1-4.



**Abb. 37** Vergleich der Extinktionskurven der gewaschenen Proben 1-3 und 5-8

Bei Verwendung von Begleitgewebe wird ein Teil des ausgewaschenen AgNP von diesem aufgenommen wird und die Auswaschung wird tendenziell verstärkt. Durch die Aufnahme von AgNP durch das Begleitgewebe nimmt die Konzentration in der Waschflotte ab, gleichzeitig nimmt das Aufnahmevermögen zu, und es wird weiteres AgNP aus dem Textil herausgelöst.

Die qualitative Untersuchung von AgNP auf den verwendeten Begleitgeweben mittels UV/VIS Spektroskopie zeigt in der Abb. 38 einen nachweisbaren Peak für das Einzelfasergewebe aus Polyester (PES) (Mittelwert aus 4 Einzelmessungen des Einzelfaser-Begleitgewebes).



**Abb. 38** Extinktionskurven der mitgewaschenen Einzelfaser-Bergeleitgewebe Polyester (PES) und Baumwolle (CO)

Für das Einzelfasergewebe aus Baumwolle (BW) konnte ebenso wie für die einzelnen Gewebearten der Multifasergewebe kein Peak detektiert und damit kein qualitativer Nachweis von AgNP erbracht werden. Es ist aber zu vermuten, dass es auch bei den anderen Geweben zu einer Aufnahme von AgNP kam, allerdings unterhalb der Nachweisgrenze des UV/VIS-Spektrometers. Vergleichstudien wurden in der Literatur nicht gefunden, da sich die Studien überwiegend auf die Exposition von Nanosilber gegenüber den Umweltkompartimenten Luft, Wasser, Erde beschränken. Es gilt jedoch zu beachten, dass es unter realen Bedingungen in



haushaltsüblichen, sowie industriellen Waschmaschinen zur Übertragung geringer Konzentrationen an Silber auf andere Kleidungsstücke kommen kann, die somit wiederum geringe Mengen an Silber in die Umwelt freisetzen können.

Für die weiteren Versuche wurde kein Begleitgewebe verwendet, um eine möglichst hohe Belastung im Waschwasser zu erzeugen, was einem worst-case-Szenario bezüglich der Exposition für das Umweltkompartiment Wasser entspricht.

Für die Probenvorbereitung der nachfolgenden Versuche wurden Pseudosäckchen erstellt, die an nur einer Seite mit einer Naht verschlossen wurden, um die Form der Säckchen zu simulieren. Auf das Einfüllen der Edelstahlkugeln und das komplette Verschließen wurde verzichtet. Diese Handhabung war möglich, da sich die Ergebnisse der offenen Textilstücke und der vernähten Säckchen nur geringfügig unterschieden. Die praktische Probenvorbereitung wurde dadurch deutlich vereinfacht und zeitlich verkürzt.

### **Verbesserung der Wasseranalytik durch Optimierung der Spülgänge zwischen den Waschversuchen**

Die Analyseergebnisse des Waschwassers zeigten, dass die Analyseergebnisse stark schwanken können. Als Fehlerursache wurden Verschleppungen von Silber von den Reaktionsgefäßen angenommen und deshalb wurden weitere Untersuchungen durchgeführt.

Zur Optimierung der Wasseranalytik und zur Untersuchung der Hintergrundkonzentration, die sich nach mehreren Waschzyklen in der Waschorruchtung, d.h. den Waschbechern des Labomats einstellte, wurden mehrere Waschgänge ohne Textilproben durchgeführt. Anschließend wurde die Silberkonzentration im Waschwasser mittels GF-AAS analysiert und die absolute Silberaufnahme der Waschflotte berechnet. Die Waschzyklen wurden, wenn nicht anders beschrieben, jeweils in 4 getrennten Waschzylindern mit 100 ml Waschflotte in Anlehnung an die DIN EN ISO 105 C12-2S durchgeführt. Auf die üblichen Spülgänge während des Waschganges wurde verzichtet. Nach einem Waschgang ohne Textilprobe wurde im Anschluss wieder ein normaler Waschgang mit Textil – Polyestergewebe, ausgerüstet mit 50 ppm Nanosilber – durchgeführt, um ein realistisches Szenario zu erzeugen. Zwischen den Waschvorgängen wurden verschiedene Spülgänge zur Reinigung der Versuchseinrichtung geschaltet, um zu untersuchen, mit welcher Behandlung eine möglichst niedrige Hintergrundkonzentration zu erreichen ist. Die verschiedenen Spülverfahren und durchgeführten Waschgänge ohne Textilprobe sind in der nachfolgenden Tab. aufgelistet.

**Tab. 33 Textillose Waschgänge und dazwischen verwendete Spülverfahren**

Waschgang	Verwendung von Kugeln	Anzahl Replikate	Spülvorgang	gespülte Teile der Prüfeinrichtung
1	nein	2	Spülen mit Leitungswasser	Becher
2	nein	2	Spülen mit Wasser + 1 % HNO <sub>3</sub>	Becher
3	nein	4	Behandlung in Spülmaschine	Becher
4	ja	4	Behandlung in Spülmaschine	Becher
5	ja	4	Behandlung in Spülmaschine	Becher + Kugeln
6	ja	4	Behandlung in Spülmaschine, anschließendes Einweichen + Spülen mit Edisonite	Becher + Kugeln
7	ja	4	Einweichen + Spülen mit Edisonite	Becher + Kugeln

Die Spülverfahren der beiden Waschgänge 1 und 2 wurden von Hand durchgeführt. Dabei wurden die Becher inklusive Deckel mit der verwendeten Spüllösung gefüllt und mit einem Schwamm gesäubert. Anschließend folgte ein Spülgang mit reinem Leitungswasser.

Die maschinelle Behandlung der verwendeten Prüfeinrichtung fand in der Spülmaschine (Miele Professional G 7883 CD, Miele & Co.KG), unter Verwendung des Programmes B zur Entfernung von anorganischen Rückständen ab. Zur Reinigung wurde das Spülmittel neodisher LaboClean FLA in Kombination mit dem Neutralisator neodisher Z (Dr. Weigert GmbH Co.KG) verwendet. Nach der Trocknung wurden die Teile nochmals unter fließendem Leitungswasser abgespült.

Bei der Verwendung von Edisonite CLASSIC (Merz Hygiene GmbH) handelt es sich um einen alkalischen Schnellreiniger mit folgender Zusammensetzung: > 30 % Phosphat und < 5 % anionische und nichtionische Tenside sowie Korrosionsinhibitoren und Hilfsstoffe. Mit dem pulverförmigen Edisonite und heißem Leitungswasser wurde eine Spüllösung mit ca. 80°C angesetzt und in die Becher eingefüllt. Auch die Kugeln und Deckel der Prüfeinrichtung wurden eingeweicht. Nach einer Einweichzeit von mindestens einer Stunde wurden die Teile mit einem Schwamm gesäubert und ebenfalls mit klarem Wasser ausgespült.

Nach der Ermittlung des geeigneten Spülverfahrens zwischen den Waschgängen wurde abschließend ein Waschgang mit ebenfalls 4 Textilproben aus Polyester, ausgerüstet mit 50 ppm Silbernanopartikel, in Anlehnung an die DIN EN ISO 105 C12-2S durchgeführt. Für diesen Waschversuch wurden Säckchen genäht und mit jeweils 25 Kugeln gefüllt. Als Spülvorgang zur Reinigung der Prüfeinrichtung vor dem Waschgang wurde das Spülverfahren von Waschgang 8, siehe Tab. verwendet. Nach dem Waschgang wurde die Silberkonzentration im Waschwasser für die 4 Einzelproben mittels GF-AAS bestimmt, um die Ergebnisse der Wasseranalytik und des optimierten Spülvorgangs noch einmal unter realen Bedingungen abzusichern. Die Textilkonzentration wurde vor und nach dem Waschgang mittels ICP-MS bestimmt.

Zum Vergleich der Wirksamkeit der Spülgänge sind in der nachfolgenden Tab. 334 die Einzelwerte der mittels GF-AAS bestimmten Waschwasserkonzentrationen angegeben.

**Tab. 34 Einzelwerte der mittels GF-AAS analysierten Waschwasserkonzentration nach den verschiedenen Waschgängen**

Waschgang	Spülvorgang	Einzelwerte der Waschwasserkonz. [ $\mu\text{g Ag/l}$ ]			
1	Spülen mit Leitungswasser	20,72	21,71		
2	Spülen mit Wasser + 1 % $\text{HNO}_3$	20,16	23,05		
3	Behandlung in Spülmaschine	32,40	24,83	3,95	31,47
4	Behandlung in Spülmaschine	7,52	70,06	44,89	44,69
5	Behandlung in Spülmaschine	10,91	94,56	110,4	18,44
6	Behandlung in Spülmaschine, anschließendes Einweichen + Spülen mit Edisonite	21,46	15,59	7,47	25,81
7	Einweichen + Spülen mit Edisonite	39,32	20,75	27,93	40,50

Die Auswertung zeigt, dass grundsätzlich bei allen Waschgängen eine Hintergrundkonzentration an Silber durch die Prüfvorrichtung vorhanden ist.

Bei den Waschgängen 1-3 wurden nur die Becher der Versuchseinrichtung gespült, für den Waschgang wurden auch nur die Becher ohne Edelstahlkugeln verwendet. Die Waschwasserkonzentration befindet sich in einem Bereich von 4 - 32  $\mu\text{g/l}$ , die Spülvorgänge wirken sich nicht maßgeblich auf die Ergebnisse aus.

Bei Waschgang 4 wurden 75 Edelstahlkugeln verwendet, welche lediglich kurz mit Leitungswasser gespült wurden. Dies führte zu einer Erhöhung der Silberkonzentration im

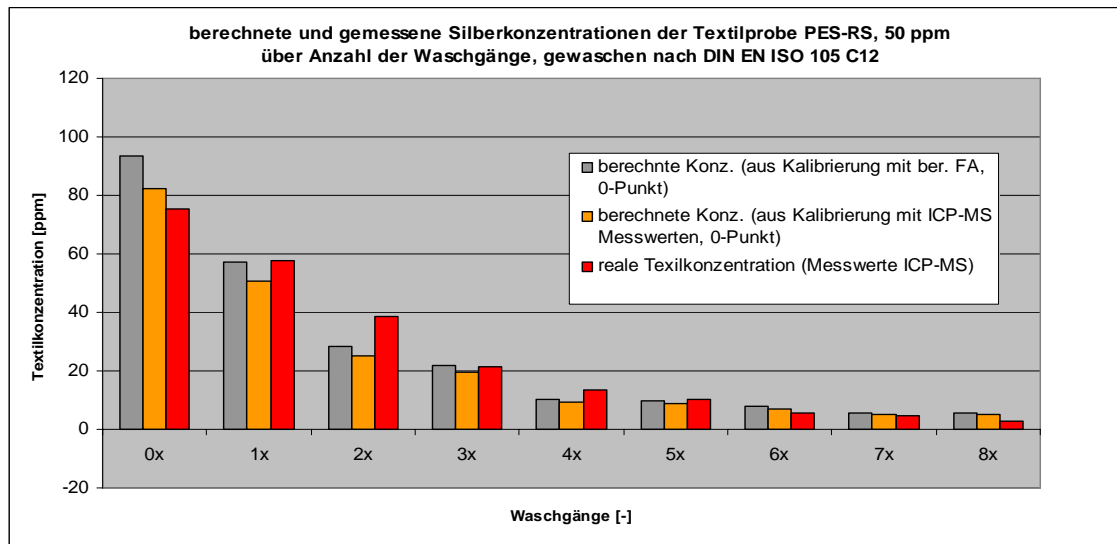
Waschwasser von 8 - 70 µg/l. Auch eine Behandlung von Bechern inklusive Kugeln in der Spülmaschine führte nicht zu einer Senkung der Hintergrundkonzentration, sie stieg stattdessen auf 11 - 110 µg/l. Erst nach der Behandlung der kompletten Prüfeinrichtung in der Spülmaschine und anschließendem Einweichen und Spülen mit Edisonite sank die Waschwasserkonzentration wieder auf 7 - 26 µg/l. Hierbei handelt es sich um die besten Werte unter Betrachtung der kompletten Prüfeinrichtung. Der Waschgang 7, bei dem die verwendeten Teile nur mit Edisonite eingeweicht und gespült wurden, zeigt etwas höhere Ergebnisse.

Als Ergebnis dieser Untersuchungen wurde Waschgang 6 als Routineverfahren ausgewählt, da hierbei geringe Hintergrundkonzentrationen erzielt wurden.

Es gilt festzuhalten, dass es durch die Wäschen von unterschiedlich hoch ausgerüsteten Textilien auch zu verschiedenen hohen Hintergrundkonzentrationen kommen kann. Außerdem kann es zu Anlagerungen von Silber an der Gummidichtung der Becher kommen, die sich während des Waschganges unterschiedlich stark freisetzen können. Es wird angenommen, dass sich der Bereich der Hintergrundkonzentration zwischen 10 und 50 µg/l bewegt, was einem Absolutwert an Silber von 1 - 5 µg entspricht. In anderen Untersuchungen, wie der von Geranio et al. [2009] [24, 25] und Lorenz et al. [2012][24, 25], konnte diese Hintergrundkonzentration durch die Verwendung von HD-Polyethylen-Auskleidungen der Edelstahlbecher sowie der Ummantelung der Edelstahlkugeln mit Polyethylen minimiert werden. Die Behälter und Kugeln wurden nach jedem Waschzyklus mit verdünnter HNO<sub>3</sub> aufwändig gereinigt [2012] [24, 25]. In realen Waschszenarien sind in den Waschmaschinen Edelstahltrommeln die Regel und daher wurden Edelstahlbehälter verwendet, um unter gebrauchsnahen Bedingungen zu arbeiten.

### Ergebnisse der ICP/MS-Messungen und Grenzen der UV/VIS-Messungen zur Bestimmung des AgNP-Gehaltes

Aus den Extinktionswerten können über die Kalibriergeraden der UV/VIS-Spektroskopie berechneten AgNP-Konzentrationen berechnet werden. (s. Abb. 39).



**Abb. 39 Vergleich der tatsächlich gemessenen Silberkonzentrationen mit der aus den Kalibriergeraden berechneten Textilkonzentrationen**

Für die Erstellung der Kalibriergeraden wurden alle Messpunkte verwendet; bei der Erstellung der Kalibriergeraden wurde ein Durchgang durch den Nullpunkt erzwungen. Vor allem bei den niedrigen Textilkonzentrationen nimmt die Abweichung im Verhältnis zur Signalstärke stark zu, und die Aussagefähigkeit dieser Methode dementsprechend ab.

Die Kalibriergeraden, die für das Baumwollgewebe erstellt wurden, zeigen die gleichen Probleme. Hier sind die Extinktionswerte schon nach einem Waschgang so gering, dass die berechneten

Textilkonzentrationen 0 ppm betragen. Hinzu kommt, dass die Auswaschung bei Baumwollgeweben wesentlich schneller erfolgt, als bei Polyester. Auch über die direkte Messung der Textilkonzentration mittels ICP-MS kann ab der 3. Wäsche keine quantitative Aussage mehr getroffen werden, da sich die Werte unterhalb der Nachweisgrenze von 2,5 ppm befinden.

Da reale Ausrüstungen in einem Größenbereich  $\leq 20\text{ppm}$  liegen, bzw. hohe Textilkonzentrationen sehr schnell bis zu diesem Bereich ausgewaschen werden, ist die Messung der Extinktionswerte zur Berechnung der Textilkonzentrationen nicht zielführend abgesehen. Die quantitative Aussagekraft bei einer Extinktion kleiner  $\approx 0,2$  ist zu gering. Für qualitative Aussagen bei hohen Extinktionswerten bleibt diese Methode weiterhin geeignet.

Die quantitative Bestimmung der Textilkonzentrationen kann zuverlässiger direkt über die Messung per ICP-MS durchgeführt werden. Das Problem dieser Methode liegt allerdings darin, dass damit nur eine Aussage über die Menge an Silber getroffen werden kann, nicht aber über dessen nanopartikuläre Form.

Tabelle 35 zeigt beispielhaft die Konzentrationen des AgNPs auf Polyester (75,5ppm) und Baumwolle (48,5ppm) nach verschiedenen Waschzyklen, ermittelt mittels ICP-MS.

**Tab. 35 Textilkonzentration (ICP-MS) des ausgerüsteten Polyester- (PES) und Baumwollgewebes (BW) nach mehreren Waschgängen**

Anzahl Waschgänge	0	1	2	3	4	5	6	7	8
gem. Textilkonz. PES [ppm]	75,5	57,9	38,6	21,2	13,5	10,1	5,5	4,6	2,8
Auswaschung PES [%]	0,0	23,3	48,9	71,9	82,2	86,7	92,7	93,9	96,3
gem. Textilkonz. BW [ppm]	48,5	4,6	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
Auswaschung BW [%]	0,0	90,5	>94,8	>94,8	>94,8	>94,8	>94,8	>94,8	>94,8

Die Auswertung für das ausgerüstete Polyestergewebe zeigt, dass mit der zunehmenden Anzahl an Waschgängen eine kontinuierliche Abnahme der nachweisbaren Silberkonzentration auf dem Textil stattfindet. Nach 4 Waschgängen wurde bereits über 80 % des aufgetragenen AgNP ausgewaschen, nach 8 Waschgängen über 96 %. Der größte Teil der Auswaschung findet demnach schon während der ersten vier Waschzyklen statt. Dieser Trend bestätigt sich bei der Betrachtung des Baumwollgewebes. Nach einem Waschgang liegt die Auswaschungsrate schon bei über 90 %. Bereits nach 3 Waschgängen liegen die Silberkonzentrationen des Gewebes unter der Nachweisgrenze des ICP-MS von 2,5 ppm. Demnach sind zu diesem Zeitpunkt bereits 95 % der Ausrüstkonzentration mit dem Waschwasser in die Umwelt gelangt.

Trotz dieser starken Auswaschung zeigt die Polyestergewebe eine antimikrobielle Wirksamkeit selbst nach 8 Wäschen bei der oben beschriebenen Auswaschung von über 96 %, die noch als signifikant eingestuft werden kann. Auch das Baumwollgewebe zeigte nach einer bzw. zwei Wäschen und damit einer Auswaschung von ca. 95 % eine starke antimikrobielle Wirksamkeit. Die antimikrobielle Wirkung der Textilien bleibt also trotz geringer verbleibender Silberkonzentrationen auf den Geweben erhalten.

Anhand dieser Betrachtung wird deutlich, dass die Auswaschung stark von dem verwendeten Textilgewebe und dessen Materialeigenschaften in Kombination mit dem verwendeten Bindersystem abhängt. Die Ausrüstung des verwendeten AgNP-Zusatzes ist auf Polyestergewebe im Vergleich zu Baumwollgewebe wesentlich stabiler.

Trotzdem ist auch die Stabilität des Nanosilbers auf Polyester nicht zufriedenstellend, da der eingesetzte Wertstoff AgNP schon nach kurzer Zeit seinen eigentlichen Bestimmungsort verlässt und im aufgenommenen Medium zu unerwünschten Effekten führen kann.

Mithilfe von statischer Versuchsdurchführung wurde untersucht, ob sich bestimmte Waschparameter besonders stark auf die Auswaschung des Nanosilbers auswirken. Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Waschparameter und deren Wechselwirkungen auf die Auswaschung von Nanosilber aus ausgerüstetem Polyestergewebe wurde mit Hilfe des statistischen Auswertungsprogramms Design Expert, Version 7.1.6. (*Stat-Ease, Inc., Minneapolis*) eine systematische Variation fünf verschiedener Waschparameter, ein sogenanntes Screening, durchgeführt. Mit dem Programm Design Expert lassen sich statistische Versuchspläne erstellen. Durch eine strukturierte Planung von Versuchen lassen sich Prozesse und Produkte optimieren. Die Ergebnisse aus einem ersten Screening werden automatisch ausgewertet und daraufhin können weitere Optimierungspläne erstellt und durchgeführt werden. Mit einem integrierten Statistikprogramm werden diese Pläne ausgewertet und die Parameter weiter optimiert <sup>[74]</sup>.

Als Probematerial wurde Polyestergewebe mit 50 ppm AgNP (ras) ausgerüstet. Vor dem ersten Waschgang wurden an mehreren (7) Stellen des Polyestergewebes Proben entnommen und mittels ICP-MS analysiert, um die Ausgangskonzentration des Textils zu bestimmen. Das Waschprogramm wurde gemäß der DIN EN ISO 105 C12-2S, durchgeführt. Für das Screening zur Unterscheidung von wichtigen und unwichtigen Faktoren bzgl. der Auswaschung des Nanosilbers wurde ein zweistufiger faktorieller Versuchsplan erstellt. Mit diesem Plan kann durch eine geringe Anzahl an Einzelexperimenten eine Aussage über den Einfluss der unterschiedlichen Faktoren getroffen werden. Dabei liegen die Einstellwerte der verschiedenen Faktoren möglichst weit auseinander um möglichst große, deutliche Effekte zu erzielen [24]. Der erstellte Versuchsplan bestand demnach aus 16 verschiedenen Waschverfahren mit verschiedenen Parameterkombinationen und 4 Center Points, bei denen viermal die gleiche Einstellung aller Parameter gewählt wurde. Die Variation der Parameter bestand aus einer Minimal- und einer Maximaleinstellung der Werte, bei den Center Points wurden als Werte der Mittelwert aus Minimal- und Maximaleinstellung der Parameter gewählt. Die Tabelle zeigt die verwendeten Einstellungen der verschiedenen Parameter.

**Tab. 36 Variation der Waschparameter**

Parameter	Einstellung Min.	Einstellung Max.	Einstellung Center Point
Waschdauer [min]	15	60	38
Temperatur [°C]	30	75	53
Mechanik [Anzahl Kugeln]	25	75	50
Waschmittelkonzentration [g/l]	1	5	3
Flottenverhältnis [-]	15	30	22,5

Die maximalen Einstellwerte für Waschdauer, Washtemperatur, Mechanik und Waschmittelkonzentration wurden in Anlehnung an die DIN EN ISO 105 C12-2S für Bett-, Tischwäsche und Berufsbekleidung gewählt und stellen eine der härtesten Waschbedingungen für das Textil dar. Die minimale Einstellung der Waschdauer von 15 Minuten orientiert sich an den Einstellmöglichkeiten des Kurzprogramms handelsüblicher Waschmaschinen. Die minimale Temperatureinstellung wurde als niedrigste, schonende Temperaturbedingung aus dem Waschprogramm für Buntwäsche entnommen. Die Mechanik einer realen Waschmaschine wurde mit Hilfe von Edelstahlkugeln simuliert. Dabei wurde als minimale Anzahl 25 Kugeln gewählt um eine entsprechende Dynamik während des Waschversuchs und damit eine angemessene Bewegung und Umwälzung des Textils zu gewährleisten. Bei geringeren Kugelanzahlen wurde in Vorversuchen festgestellt, dass die Dynamik des Textils nicht in ausreichendem Maße

gewährleistet war, was zu inhomogenen Waschergebnissen führte. Die minimale, verwendete Waschmittelkonzentration lag bei 1 g/l. Dieser Wert wurde gewählt, da Vorversuche zeigten, dass ohne Verwendung von Waschmittel keine Auswaschung von Ag-NP aus ausgerüstetem Polyestergewebe stattfand, während bei der Verwendung von 1 g/l Waschmittel bereits deutliche Abnahmen in der Textilkonzentration auftraten. Die Einstellung des Flottenverhältnisses bewegte sich zwischen 15 und 30, wobei ein Flottenverhältnis von 15, entnommen ebenfalls aus der DIN EN ISO 105 C12-2S, eine stärkere Belastung für das Textil darstellt als ein Verhältnis von 30.

In Tabelle 37 ist beispielhaft das Versuchsdesign mit den verschiedenen Einstellkombinationen der Parameter der insgesamt 20 Waschversuche dargestellt. Die Center Points sind in rot geschrieben. Das Versuchsdesign wurde zweimal nacheinander mit den gleichen Textilien durchgeführt, d.h. die Textilien wurden 2 Waschgängen unterzogen. Die einzelnen Waschläufe wurden nach einer zufälligen Abfolge, die vom Statistikprogramm generiert wurde, durchgeführt.

**Tab. 37 Versuchsdesign der Waschversuche unter statistischer Variation der Parameter, Center Points in rot**

Run [-]	Waschdauer [min]	Temperatur [°C]	Mechanik [Anzahl Kugeln]	Waschmittelkonz. [g/l]	Flottenverhältnis [-]
1	38.00	53.00	50.00	3.00	22.50
2	15.00	75.00	25.00	1.00	15.00
3	60.00	30.00	75.00	1.00	30.00
4	60.00	75.00	75.00	1.00	15.00
5	60.00	75.00	75.00	5.00	30.00
6	60.00	30.00	25.00	1.00	15.00
7	60.00	75.00	25.00	1.00	30.00
8	15.00	30.00	75.00	1.00	15.00
9	38.00	53.00	50.00	3.00	22.50
10	15.00	30.00	25.00	1.00	30.00
11	15.00	30.00	25.00	5.00	15.00
12	38.00	53.00	50.00	3.00	22.50
13	15.00	75.00	25.00	5.00	30.00
14	15.00	30.00	75.00	5.00	30.00
15	60.00	75.00	25.00	5.00	15.00
16	60.00	30.00	25.00	5.00	30.00
17	15.00	75.00	75.00	1.00	30.00
18	15.00	75.00	75.00	5.00	15.00
19	60.00	30.00	75.00	5.00	15.00
20	38.00	53.00	50.00	3.00	22.50

Im ersten Waschgang, d.h. bei der erstmaligen Durchführung des Versuchsdesigns, wurden jeweils 3 Proben separat in 3 Bechern des Labomats gewaschen. Nach jedem Run wurde die Textilkonzentration der Proben mittels ICP-MS erfasst und die absolute Abnahme an Nanosilber berechnet. Das Waschwasser wurde ebenfalls separat für die drei Proben gesammelt und mit Hilfe des GF-AAS analysiert. Das Spülwasser wurde für die drei, gleich behandelten, Proben zusammengeführt und anschließend ebenfalls mittels GF-AAS analysiert. Aus den Ergebnissen der Wasseranalytik wurde die absolute Silbermenge, welche vom Wasser aufgenommen wurde, berechnet. Dadurch konnte ein Abgleich der Methoden, über den Vergleich von abgegebener Silbermenge zu im Wasser aufgenommener Silbermenge, durchgeführt werden.

Im zweiten Waschgang standen nur noch jeweils 2 Proben für die durchzuführende Wäschen zur Verfügung, da eine Probe aus dem ersten Waschgang als Rückstellmuster diente und zudem

mehrere Löcher aufgrund der Probenahme für die Silberanalyse mittels ICP-MS aufwiesen. Erfasst wurde beim zweiten Waschgang nur die Abnahme der Textilkonzentration mittels ICP-MS. Anschließend wurde aus der gemessenen Textilkonzentration vor und nach dem zweiten Waschgang die prozentuale Abnahme an Silber berechnet.

Die nachfolgende Tab. 38 zeigt die berechneten Werte der absoluten Abnahme von Silber auf dem Textil und der absoluten Aufnahme von Silber im Waschwasser nach dem 1. Waschgang.

**Tab. 38 Ergebnisse der einzelnen Waschdurchgänge nach dem 1. Waschgang**

Run [-]	Waschdauer [min]	Temp. [°C]	Mechanik [Anzahl Kugeln]	W.mittelkonz. [g/l]	Flottenverhältnis [-]	abs. Ag-Abnahme Textil [µg]	abs. Ag-Aufnahme Wasser [µg]
1	38.00	53.00	50.00	3.00	22.50	35,4	20,4
2	15.00	75.00	25.00	1.00	15.00	31,1	29,1
3	60.00	30.00	75.00	1.00	30.00	65,5	57,0
4	60.00	75.00	75.00	1.00	15.00	117,9	52,5
5	60.00	75.00	75.00	5.00	30.00	130,2	49,2
6	60.00	30.00	25.00	1.00	15.00	59,8	26,0
7	60.00	75.00	25.00	1.00	30.00	105,0	43,8
8	15.00	30.00	75.00	1.00	15.00	65,1	38,1
9	38.00	53.00	50.00	3.00	22.50	67,6	22,8
10	15.00	30.00	25.00	1.00	30.00	71,0	46,6
11	15.00	30.00	25.00	5.00	15.00	63,2	20,7
12	38.00	53.00	50.00	3.00	22.50	111,1	21,2
13	15.00	75.00	25.00	5.00	30.00	115,4	24,0
14	15.00	30.00	75.00	5.00	30.00	67,4	24,6
15	60.00	75.00	25.00	5.00	15.00	105,5	21,3
16	60.00	30.00	25.00	5.00	30.00	100,6	16,3
17	15.00	75.00	75.00	1.00	30.00	138,4	43,1
18	15.00	75.00	75.00	5.00	15.00	117,7	26,2
19	60.00	30.00	75.00	5.00	15.00	88,9	20,5
20	38.00	53.00	50.00	3.00	22.50	104,7	22,8

Wie Tabelle 38 zeigt, stimmen die Werte von Silberabnahme und Silberaufnahme nicht übereinstimmen. Die Werte der Waschgänge zeigen im Durchschnitt Abweichungen von 217 % bezogen auf die Silberabnahme im Wasser. Dabei variieren die Abweichungen von minimalen 6 % bis zu maximalen 516 %.

Bei genauerer Betrachtung der Silberkonzentrationen im Waschwasser stellt man fest, dass es auch bei den Einzelwerten der Waschwasserkonzentrationen zu starken Abweichungen kommt. Die Tabelle 39 zeigt die Einzelwerte und den Mittelwert der gemessenen Waschwasserkonzentration der ersten 4 Waschgänge.

Tab. 39 Einzelwerte und Mittelwert der mittels GF-AAS bestimmten Waschwasserkonzentration der ersten vier Waschgänge

Run [-]	Mittelwert Wasch-wasser-konz. [ $\mu\text{g/l}$ ]	Wasch-wasser-konz. A [ $\mu\text{g/l}$ ]	Wasch-wasser-konz. B [ $\mu\text{g/l}$ ]	Wasch-wasser-konz. C [ $\mu\text{g/l}$ ]	Max. Diff. der Einzelwerte [ $\mu\text{g/l}$ ]	Max. Abwei-chung vom Mittelwert [%]
1	194,6	224,1	186,8	172,9	51,2	15,2
2	318,3	205,1	431,8	318,0	226,7	35,7
3	348,4	324,1	369,1	352,1	45,1	7,0
4	594,5	671,8	545,8	565,8	126,0	13,0

Anhand der dargestellten Werte wird deutlich, dass es bei der Wasseranalytik mittels GF-AAS zu starken Streuungen kommt. Es gibt zwar auch Waschgänge, bei denen die Ergebnisse der Einzelmessungen dicht zusammen liegen und nur um maximal ca. 50  $\mu\text{g/l}$  abweichen, andere Waschgänge aber, wie beispielsweise der Waschgang 2, weisen enorme Differenzen bis zu 227  $\mu\text{g/l}$  zwischen den Einzelwerten auf. Auch ein Aufschluss der Wasserproben mit anschließender GF-AAS- bzw. ICP-MS-Messung brachte keine Verbesserung, da große Verluste auftraten. Vergleicht man jedoch die absolute Silberabnahme der Center Points, so stellt man fest, dass diese Werte sehr gut übereinstimmen.

Betrachtet man hingegen die textile Silberabnahme der Center Points, so wird deutlich, dass diese Werte stark variieren. Bei gleicher Behandlung zeigt die größte maximale Abnahme bis zu dreimal so hohe Werte als die kleinste Abnahme; Ursache könnte eine inhomogene Ausgangskonzentration des Textils sein.

Auch unter Verwendung des Statistikprogrammes wird klar, dass mit den erhobenen Daten keine Aussage über die Effektstärke der verschiedenen Waschparameter getroffen werden kann. Werden mit Hilfe des Half-Normal-Plots die vermeintlich stärksten Effekte ausgewählt, so wird unter Anwendung des Shapiro-Wilk-Tests deutlich, dass kein Effekt das Bonferroni-Limit übersteigt. Der Shapiro-Wilk-Test ist ein statistischer Signifikanztest, der die Hypothese, dass die Grundgesamtheit der erhobenen Daten normalverteilt ist, prüft. Das Bonferroni-Limit stellt eine Grenze dar, ab der ein Effekt statistisch signifikante, erkennbare Auswirkungen zeigt.

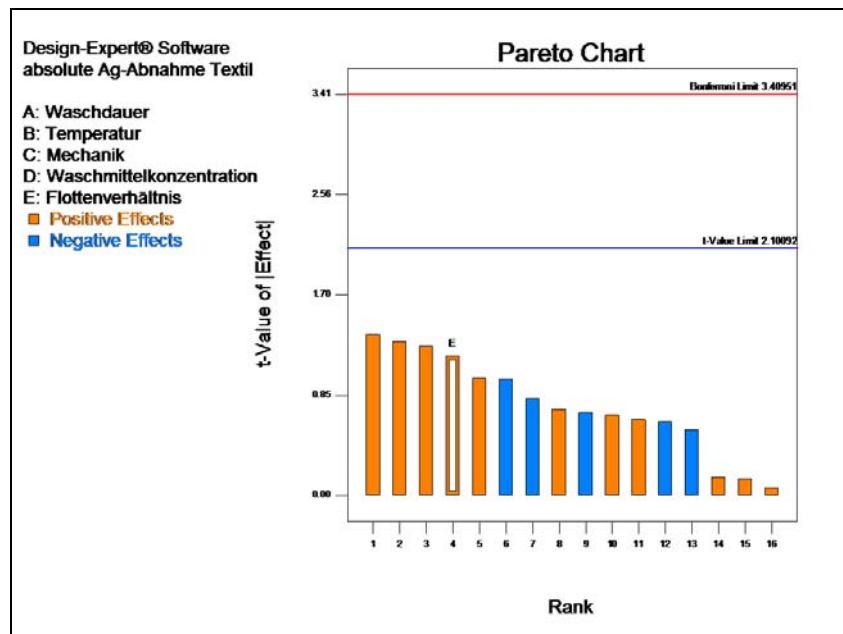


Abb. 40 Pareto Chart zur Untersuchung vorhandener Effekte bezüglich der absoluten Ag-Abnahme auf dem Textil



Abbildung 38 zeigt das Pareto Chart bezogen auf die absolute Silberabnahme auf dem Textil dargestellt. Es handelt sich dabei um ein Balkendiagramm, in dem die Effekte gemäß ihrer Größe von links nach rechts sortiert werden [24]. Positive Effekte sind in diesem Fall orange dargestellt, negative Effekte blau. Anhand der Darstellung wird deutlich, dass kein Effekt das Bonferroni-Limit übersteigt. Somit können keine Aussagen über den Einfluss verschiedener Einstellparameter getroffen werden. Die Ergebnisse bezüglich der absoluten Silberaufnahme im Waschwasser liefern analoge Ergebnisse.

In Tab. sind die Ergebnisse der Waschdurchläufe des 2. Waschganges dargestellt (nur Silbergehalt Textil). Es wurden die prozentualen Silberabnahmen der beiden separat behandelten Textilproben A und B vor und nach dem Waschgang angegeben.

**Tab. 40 Ergebnisse der einzelnen Waschdurchgänge nach dem 1. Waschgang**

Run [-]	Waschdauer [min]	Temp. [°C]	Mechanik [Anzahl Kugeln]	W.mittelkonz. [g/l]	Flottenverhältnis [-]	prozentuale Ag-Abnahme Textil A [%]	prozentuale Ag-Abnahme Textil B [%]
1	38.00	53.00	50.00	3.00	22.50	13,6	11,6
2	15.00	75.00	25.00	1.00	15.00	24,3	18,9
3	60.00	30.00	75.00	1.00	30.00	5,1	14,0
4	60.00	75.00	75.00	1.00	15.00	12,6	21,6
5	60.00	75.00	75.00	5.00	30.00	22,0	34,7
6	60.00	30.00	25.00	1.00	15.00	7,2	7,0
7	60.00	75.00	25.00	1.00	30.00	16,8	15,3
8	15.00	30.00	75.00	1.00	15.00	4,4	3,7
9	38.00	53.00	50.00	3.00	22.50	9,9	8,1
10	15.00	30.00	25.00	1.00	30.00	1,3	13,9
11	15.00	30.00	25.00	5.00	15.00	0,4	6,6
12	38.00	53.00	50.00	3.00	22.50	2,2	2,6
13	15.00	75.00	25.00	5.00	30.00	6,5	18,1
14	15.00	30.00	75.00	5.00	30.00	10,1	9,2
15	60.00	75.00	25.00	5.00	15.00	16,8	15,4
16	60.00	30.00	25.00	5.00	30.00		0,3
17	15.00	75.00	75.00	1.00	30.00		16,5
18	15.00	75.00	75.00	5.00	15.00	17,3	29,5
19	60.00	30.00	75.00	5.00	15.00	1,5	15,2
20	38.00	53.00	50.00	3.00	22.50	10,5	9,3

Vergleicht man auch hier die einzelnen prozentualen Abnahmen von Textilstück A und Textilstück B, so findet man auch hier keine 100%-ige Übereinstimmung. Die Werte weichen um bis zu 14 % bzw. über 16,5 %, wenn eine Silberzunahme detektiert wurde, voneinander ab. Über 60 % der Werte stimmen jedoch relativ gut über ein.

Bei der Auswertung mittels des Statistikprogrammes Design Expert ergibt sich ein übereinstimmendes Ergebnis für die beiden Textilstücke. Für das Textilstück A ist der Half-Normal-Plot der erhobenen Daten in Abb. 41 dargestellt. Es handelt sich hierbei um eine graphische Entscheidungshilfe, in der die Beträge der Effekte in einem halben Wahrscheinlichkeitsnetz dargestellt sind. Positive Effekte sind auch hier orange gekennzeichnet, während negative Effekte blau markiert wurden. Grün dargestellt sind die Zufallsstreuungen, die sich durch die Auswertung der Center Pointe ergeben. Zufällige, normalverteilte Effekte liegen näherungsweise auf der Geraden. Signifikante Effekte oder Effektkombinationen befinden sich in

deutlichem Abstand zu der Geraden [26]. Gemäß der vorgegebenen Vorgehensweise wurden mit Hilfe des erstellten Half-Normal-Plots die stärksten Effekte graphisch markiert, dadurch wurde die Lage der Geraden so korrigiert, dass die übrigen Effektpunkte möglichst exakt auf einer Geraden liegen.

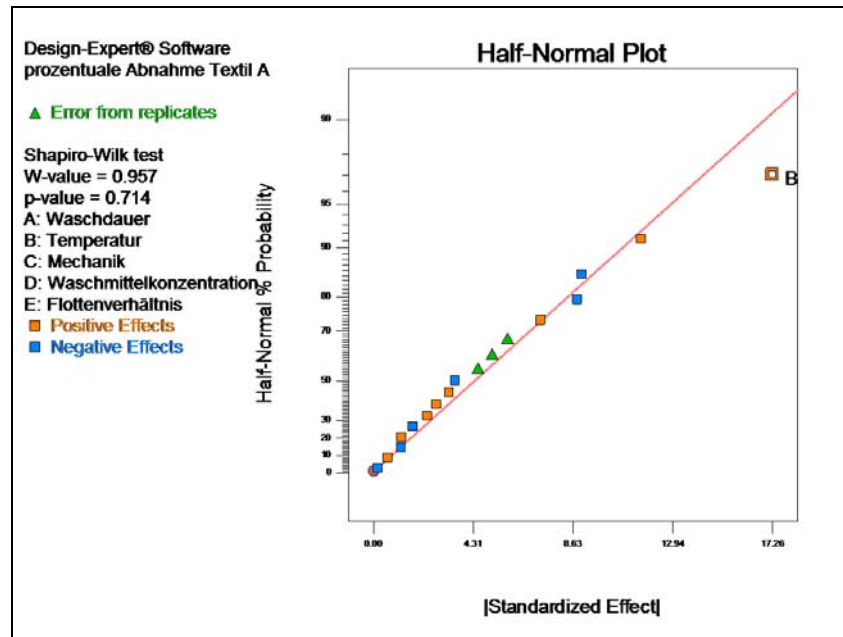


Abb. 41 Half-Normal-Plot für das Textilstück A

Als stärkster und einziger Effekt wurde der Effekt B - Temperatur angezeigt. Anhand des folgenden Pareto-Chart wird deutlich, dass der Effekt B das Bonferroni-Limit, welches die Grenze für signifikante Effekte darstellt, tatsächlich als einziger Parameter übersteigt.

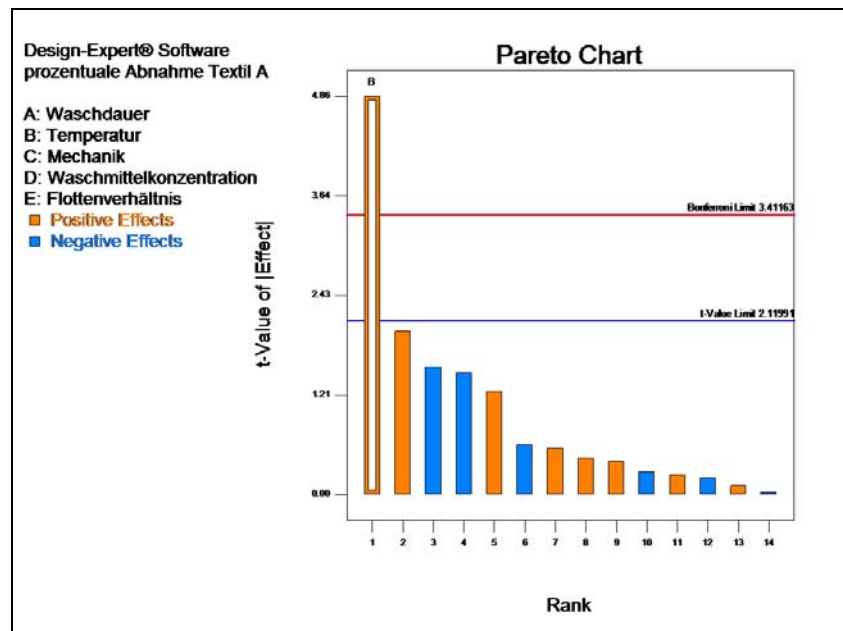


Abb. 42 Pareto Chart zur Untersuchung vorhandener Effekte bezüglich der prozentualen Silber-Abnahme auf dem Textilstück A

Daraus kann geschlossen werden, dass sich die Temperatur als einziger Parameter signifikant auf die Auswaschung auswirkt. In der folgenden Modellgraphik wird der signifikante Effekt der

Temperatur noch einmal veranschaulicht. Die Abb. 43 zeigt die Mittelwerte der beiden Einstellwerte (Min. und Max) der Temperatur unter den angegebenen Center Point Einstellungen der anderen Parameter.

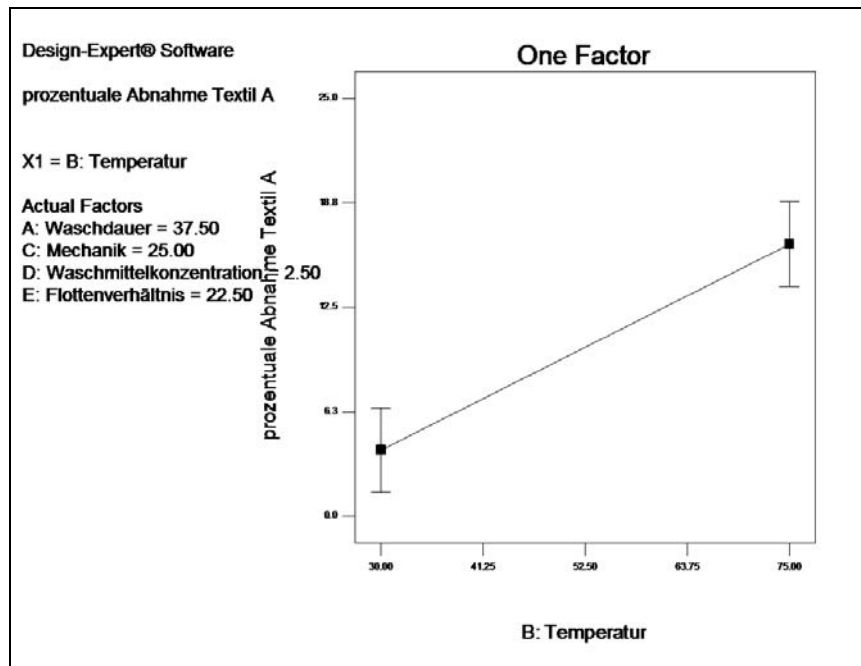


Abb. 43 Modelgrafik der prozentualen Silberabnahme auf dem Textilstück A über der Temperatur

Dadurch, dass sich die beiden Vertrauensbereiche der minimal eingesetzten Temperatur von 30 °C und der maximal eingesetzten Temperatur von 75 °C nicht überschneiden, handelt es sich eindeutig um eine Signifikanz. Auch bei der Veränderung der anderen variablen Parameter bleibt dieses Ergebnis erhalten. Betrachtet man die Modellgrafiken anderer Parameter, wie z.B. der Waschmittelkonzentration, Washdauer oder der Mechanik, so handelt es sich hierbei um flach verlaufende Geraden, deren Vertrauensbereiche sich deutlich überlappen. Eine Versuchsreihe von Benn und Westerhoff [2008] [27] zur Untersuchung des Auswaschverhaltens 6 verschiedener, handelsüblicher Socken mit nanopartikulärem Silber bestätigt, dass die Washdauer keinen maßgeblichen Einfluss auf die ausgewaschene Silbermenge hat. Sie fanden bei ihrem Waschversuch mit ultrapurem Wasser heraus, dass sich die Auswaschung nach 1 h und nach 24 h in der gleichen Größenordnung befindet. Die Studie von Benn et al. [2010] [26] über die Freisetzung von Nanosilber aus haushaltsüblichen Verbraucherprodukten kommt zu dem Schluss, dass neben der Erhöhung der Temperatur auch eine Erhöhung der Mechanik die Auswaschung von Silber begünstigt.

Die Ergebnisse der statistischen Auswertung der Daten des Textilstücks B zeigen die gleichen Trends und bestätigen den signifikanten Effekt der Temperatur.

Bei der Untersuchung, wie stark sich die gewählten Bedingungen auf das Waschergebnis auswirken, und welche Faktoren für zukünftige Waschreihen vernachlässigt bzw. angeglichen werden können, stellte sich demnach heraus, dass die Temperatur den entscheidenden Faktor bezüglich der Auswaschung darstellt.

## Untersuchung der Wirkung einer nichtgewerblichen Wäsche im Originalmaßstab

Zur Untersuchung der Wirkung eines nichtgewerblichen Waschgangs wurde eine große Menge an Polyestergewebe im Kontinuumverfahren mit ca. 100 ppm Nanosilber Ag-NP (RAS) ausgerüstet. Das Textilmaterial wurde in einer Frontlader-Waschmaschine mit horizontal umlaufender Trommel in Anlehnung an die DIN EN ISO 6330 [29] gewaschen und an Luft bzw. im Tumbler getrocknet.

### DIN EN ISO 6330 Textilien – Nichtgewerbliche Wasch- & Trocknungsverfahren zur Prüfung von Textilien

Die DIN EN ISO 6330 [29] wird zur Textilqualitäts- und Leistungsbewertung eingesetzt. Dabei werden u. a. folgende Eigenschaften untersucht: glattes Aussehen, Maßänderung, Fleckschutz, Wasserbeständigkeit, Wasserabweisung und Farbechtheit. Neben der Untersuchung von textilen Flächengebilden wird sie zur Bewertung von original ausgeführter Bekleidung und textilen End- und Haushaltsprodukten eingesetzt [61]. Eine vollständige Waschprüfung setzt sich nach der Norm aus einem Wasch- und einem Trocknungsverfahren zusammen. Jede Waschprüfung entspricht dabei der Wirkung einer einzelnen nichtgewerblichen Wäsche. Entsprechend dem zu untersuchenden Textilgewebe kann zwischen 3 Waschmaschinentypen und 6 Trocknungsverfahren die geeignete Auswahl getroffen werden.

Für die Durchführung mit dieser Norm wird eine Gesamtwaschladung von  $(2 \pm 0,1)$  kg benötigt, die sich aus der lufttrockenen Gesamtmasse von Probetextil und Beiladung zusammensetzt. Die Gesamtwaschladung wird in einen Haushalts-Waschautomaten gegeben und mit entsprechendem Waschmittel gewaschen, anschließend folgt der Trocknungsprozess [61].

Es wurde eine Frontlader-Waschmaschine mit einer horizontal umlaufenden Trommel (Wascator, *Electrolux*) verwendet und diese Maschine entspricht den Vorgaben der Spezifikation der Norm für die Bezugswaschmaschine Typ A (siehe Tab. 41).

**Tab 41 Spezifikation für die Bezugswaschmaschine Typ A [31]**

Position der Einheit	Einheit	Einzelheiten	Spezifikation Typ A	
Innentrommel	Durchmesser		$(520 \pm 1)$ mm	
	Tiefe		$(315 \pm 1)$ mm	
	Nettovolumen		61 l	
	Mitnehmer	Anzahl		3
		Höhe		$(53 \pm 1)$ mm
		Abstand		120°
Außentrommel	Durchmesser		$(554 \pm 1)$ mm	
Trommelgeschwindigkeit	Waschen	Mit Beladung und Wasser	$(52 \pm 1)$ min <sup>-1</sup>	
	Entwässern	Niedrige Schleuderdrehzahl	$(500 \pm 20)$ min <sup>-1</sup>	

Es wurde das Waschprogramm 6N ausgewählt und wie schon bei den anderen Waschversuchen mit dem Referenzwaschmittel 1 und weichem Leitungswasser (Wasserhärte 1° dH) gewaschen.

Tab. 42 Spezifikation zum Waschverfahren 6N für die Bezugswaschmaschine Typ A [27]

Spezifikation des Waschverfahrens 6N		
Waschen	Temperatur [ °C]	60 ± 3
	Wassermenge [l]	21
	Waschdauer [min]	15
	Abkühlen	Nein
Spülen 1	Wassermenge [l]	130
	Spüldauer [min]	3
Spülen 2	Wassermenge [l]	130
	Spüldauer [min]	3
Spülen 3	Wassermenge [l]	130
	Spüldauer [min]	2
Spülen 4	Wassermenge [l]	130
	Spüldauer [min]	2
	Schleuderdauer [min]	5

Nach dem Waschen wurden die Textilstücke gemäß dem Trocknungsverfahren A auf der Leine getrocknet [29] bzw getumbelt.

Es wurden 2 kg des Flächengewebes in 1 m lange und ca. 30 cm breite Textilstreifen zerteilt und umkettelt, um ein Ausfransen während des Wasch- und Trocknungsprozess zu vermeiden. Die Hälfte der Textilstreifen wurde vorher optisch gekennzeichnet, sie wurde nach dem Waschgang in einen haushaltüblichen Ablufttrockner gegeben und mit dem Programm „Pflegeleicht“ schranktrocken getrocknet. Die andere Hälfte wurde über Nacht auf der Leine getrocknet. Vor dem Waschgang, sowie nach dem Waschgang inklusive Trocknung wurde die Textilkonzentration an Nanosilber auf dem Polyestergerewebe mittels ICP-MS erfasst. Außerdem wurde der Rückstand im Flusensieb des Ablufttrockners ebenfalls mit Hilfe des ICP-MS analysiert.

Vor dem nichtgewerblichen Waschgang in der Frontlader-Waschmaschine wurde an 23 verschiedenen zufällig ausgewählten Stellen des ausgerüsteten Textilgewebes Proben ausgeschnitten und mittels ICP-MS analysiert. Anschließend wurde der Mittelwert der Ausgangskonzentration gebildet. Nach dem Waschgang wurde die Hälfte des Textilmaterials an der Luft getrocknet, während die andere Hälfte in einem haushaltsüblichen Trockner getrocknet wurde. An beiden Teilen wurden 12 bzw. 11 Einzelbestimmungen per ICP-MS durchgeführt, um daraus einen Mittelwert zu bilden. Die Ergebnisse dieser Konzentrationsbestimmungen sind Tab. 43 zu entnehmen.

Tab. 43 Textilkonzentration vor und nach dem Waschgang

PES-RS 100 - gemessene Textilkonzentrationen [ppm]					
vor Waschgang	dem	nach Waschgang	dem	nach Waschgang	dem
		Lufttrocknung		Ablufttrockner	
146		111		113	

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Art der Trocknung nicht auf die Abnahme der Silberkonzentration auswirkt. Die beiden Werte nach dem Waschgang sind auf demselben Niveau und unterschieden sich um nur 2 ppm.

Nach diesem ersten Waschgang lässt sich ein Rückgang der Silberkonzentration auf dem Textil um ca. 24 % feststellen. Vergleicht man diesen Wert mit der prozentualen Silberabnahme von 23,3 % des mit 50 ppm ausgerüsteten Polyestergewebes, welches in Anlehnung an ISO 105-C12-2S im Labormaßstab gewaschen wurde, so stellt man fest, dass die Auswaschung nach einem Waschgang in beiden Fällen ungefähr gleich groß ausfiel.

Bei der Untersuchung des Rückstandes, der sich im Flusensieb des Trockners befand wurde zuerst die Masse erfasst. Es handelte sich um ca. 285 mg Rückstand, der sich aus 125 mg Flusen und 160 mg Fäden zusammensetzte. Die Einzelanalyse der beiden Fraktionen ergab eine erhöhte Silberkonzentration für die Flusen von 279 ppm und eine leicht erhöhte Konzentration für die Fäden von 130 ppm. Die hohe Silberkonzentration der Flusen, sowie die im Vergleich zur gewaschenen Textilkonzentration leicht erhöhte Konzentration der Fäden sprechen dafür, dass es im Trockner zu einem leichten Abrieb an Silber kommt. Allerdings ist dieser Abrieb zu gering, um sich maßgeblich auf die Textilkonzentration auszuwirken. Es handelt sich um eine absolute Menge von weniger als 55 µg Silber, die sich im Flusensieb ansammelt, bezogen auf eine Textilmasse von ca. 1 kg. Der Verlust des Textils an Silber im Trockner ist demnach vernachlässigbar gering.

Die Waschuntersuchungen zeigen, dass aus Polyester wie auch Baumwolle aus den Ausrüstungen das AgNP schnell herausgewaschen wird und dass keine sichere Fixierung der AgNP in den untersuchten Bindersystemen möglich war. Auch Verbesserungen des Bindersystem, Optimierung der Ausrüstungsprozesse (Verweildauer, Fixiertemperatur, Fixierdauer etc.) brachten keine grundlegenden Verbesserungen der Eigenschaften. Vermutlich sind AgNP und Bindersysteme nicht miteinander kompatibel. Die AgNP sind gecoatet, damit sie die notwendige Stabilität in wässriger Suspension zeigen. Es wird vermutet, dass dieses Coating nicht mit den Bindersystemen übereinstimmt und daher keine optimale Fixierung stattfinden kann.

## 1.6 Ringversuch zur Ag-NP Analytik

Zu Beginn des Projektes wurde in den verschiedenen Laboren der Industriepartner Ringversuche zur Silberanalytik durchgeführt. Die Abb. zeigt die Ergebnisse des ersten Ringversuches, bei dem die bis dahin routinemäßige Analytik in den jeweiligen Laboren durchgeführt wurde. Die Ergebnisse zeigen deutliche Unterschiede der erhaltenen Ag-Gehalte. Ursache dafür sind die Aufschlussmethoden wie auch die angewendeten Analysemethoden. Im Laufe des Projektes wurden die Methoden des Aufschlusses, der Lagerung der Proben und der Methoden angeglichen und dies führte bei einer Wiederholung des Rundversuches zu einheitlichen Ergebnissen für eine identische Textilprobe. Dies zeigt, dass die Ergebnisse der Analytik stark von der praktischen Durchführung und Analysemethoden beeinflusst werden kann.

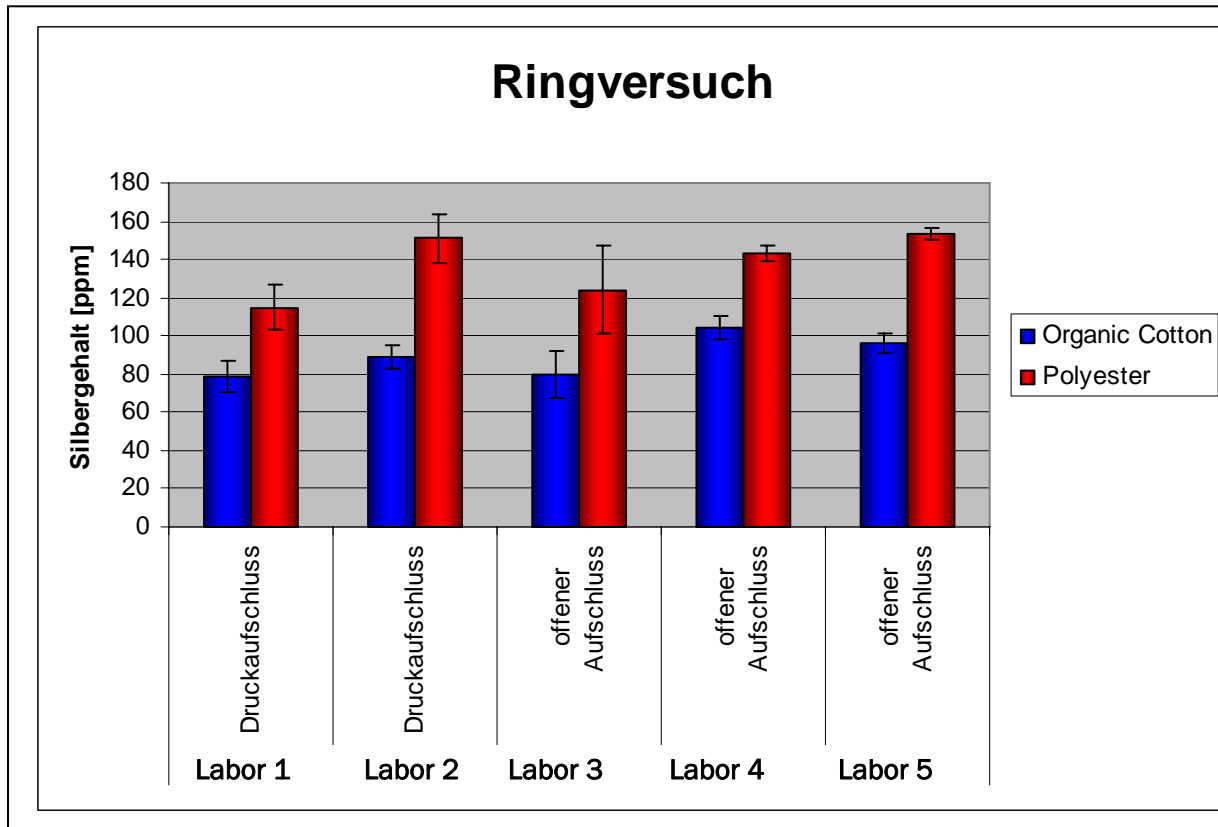


Abb. 44 Ergebnisse eines Rundversuches zur AgNP-Analyse in Baumwolle und Polyester (100ppm AgNP).

### 1.7.) Waschversuch mit realen Produkten

Für die Bestimmung der textilen Silberkonzentration der realen Produkte mittels ICP-MS vor dem Waschgang (nach 0 Waschgängen) wurde aus mehreren Einzelbestimmungen ein Mittelwert gebildet. Bei dem Wischtuch und der Silbersocke handelte es sich um 3 Einzelbestimmungen, alle anderen Produkte wurden 4-fach bestimmt. Nach den Waschgängen wurden bei allen Produkten außer dem Vlies jeweils 3 Einzelbestimmungen zu einem Mittelwert zusammengefasst. Für das Vlies wurden nach jedem Waschgang Doppelbestimmungen durchgeführt. Die Ergebnisse der bestimmten Textilkonzentrationen sind in Tabelle 44 dargestellt.

Tab 1 Ermittelte Silberkonzentration verschiedener realer Textilprodukte nach mehreren Waschgängen

Anzahl Waschgänge [#]	per ICP-MS bestimmte Textilkonzentration [ppm]				
	Wischtuch	Vlies	Silber-Socke	PES-Strick	BW-Strick
0	142,0	161,3	651,7	49,1	50,2
1	160,3	163,0	873,0	31,5	41,8
2	148,7	153,5	518,5	29,5	37,5
3	146,0	156,5	884,0	27,6	39,1
4	146,3	153,7	452,6	27,0	36,4

Bei der Auswertung der Silberkonzentrationen des Wischtuchs stellt man fest, dass der Wert der nachgewiesenen Silberkonzentration nach dem 1. Waschgang höher als der Ausgangswert ist.

Alle anderen Werte schwanken um einen Mittelwert von 146 ppm und weichen nur um einen maximalen Betrag von < 7 ppm voneinander ab. Die Abweichungen liegen unterhalb 5 %, daher werden die Werte innerhalb der Mess- und Ausrüstungsunsicherheiten als konstant angesehen. Man kann davon ausgehen, dass es sich bei dem hohen Wert nach dem ersten Waschgang um eine Ausnahme handelt, bei der die Analyse eventuell an Probestücken durchgeführt wurde, die aufgrund von Inhomogenität leicht erhöhte Textilkonzentrationen aufwiesen.

Auch alle ermittelten Silberkonzentrationen des Vlies schwanken um weniger als 10 ppm, d.h. um weniger als 7 %. Nach dem 1. und 3. Waschgang wurde ebenfalls eine Zunahme an Silber auf dem Vlies gemessen. Die Gründe hierfür sind dieselben wie bereits beim Wischtuch diskutiert. Anhand der Werte lässt sich eine leichte Tendenz der Abnahme der Silberkonzentration mit zunehmender Anzahl an Waschgängen erkennen. Diese liegt jedoch unterhalb von 5 %, daher wird die Ausrüstung im Rahmen dieser Untersuchung als stabil betrachtet.

Die Ergebnisse der untersuchten Silber-Socken zeigen, dass sich die gemessenen Silberkonzentrationen in einem deutlich höheren Konzentrationsbereich zwischen 450 und 880 ppm befinden. Obwohl immer derselbe Ausschnitt der Socke untersucht wurde, zeigen die Werte starke Abweichungen. Nach dem 1. und dem 3. Waschgang zeigen die Analysewerte auch hier stark erhöhte Silberkonzentrationen im Vergleich zum Wert des vorherigen Waschganges. Eine Aussage über die Stabilität des Silbers auf diesem Textilprodukt ist daher schwierig. Betrachtet man jedoch den Ausgangswert, sowie den Wert nach dem 2. und dem 4. Waschgang, dann lässt sich tendenziell eine Abnahme um ca. 30 % erkennen. Sichere Aussagen lassen sich jedoch nur mit einer erweiterten Studie unter Verwendung von deutlich mehr Proben treffen.

Die Ergebnisse der beiden realen Produkte, BW-Strick und PES Strick, lassen sich zusammenfassen. Beide Produkte besitzen eine Ausgangskonzentration von ca. 50 ppm und zeigen mit zunehmender Anzahl an Waschgängen eine konstante Abnahme der Silberkonzentration. Nach dem 4. Waschgang lassen sich auf dem Produkt BW-Strick noch 35 ppm Silber nachweisen, ca. 30 % des Silbers wurden ausgewaschen. Bei dem Produkt PES-Strick wurde nach der 4. Wäsche eine Silberkonzentration von ca. 27 ppm festgestellt, was einem Rückgang um 45 % entspricht. Bei beiden Gewebearten fand ein deutlicher Rückgang der Silberkonzentration von 17% bei BW-Strick und 35% bei PES-Strick nach dem 1. Waschgang statt. Die Auswaschung nach dem 2. Waschgang war bereits deutlich geringer, während die Werte nach dem 3. und 4. Waschgang nur einen marginalen Rückgang zeigten.

Die ermittelte Ausgangskonzentration lag bei den untersuchten Produkten zwischen 50 und 880 ppm, die Silber-Socke enthielt dabei die höchsten Konzentrationen von 450 – 880 ppm, alle übrigen Produkte lagen in einem Bereich zwischen 50 und 160 ppm. Es gilt zu beachten, dass das Silber der Silber-Socke jedoch nicht nanopartikulär sondern als Silbernitrat vorlag. Vergleicht man diese Ausgangskonzentrationen mit Angaben aus der Literatur, so stellt man fest, dass der Größenbereich von real ausgerüsteten Nanosilbertextilien in allen Studien übereinstimmt. Gernaio et al. [2009] [39] detektierten in 9 verschiedenen Textilfasern Silberkonzentrationen von 3 bis 390 ppm, nur ein Produkt wies eine extrem hohe Silberkonzentration von ca. 22 mg/kg auf, hier befand sich das Silber ebenfalls nicht im Nanometerbereich, sondern im Mikrometerbereich. Konzentrationen im Bereich mg/kg treten üblicherweise nur in medizinisch eingesetzten Textilien wie OP-Kleidung oder -Masken auf [26].

Auch die gewaschenen Produkte zeigen wie schon die Produkte im Neuzustand eine antimikrobielle Wirkung.

Allgemein fiel die Auswaschung von Silber bei den untersuchten realen Produkten deutlich geringer aus als bei den selbst ausgerüsteten Polyester- und Baumwollgeweben. Bei dem mit ca. 50 ppm ausgerüsteten Polyestergerewebe wurde nach 4 Waschgängen bereits 80 % des ausgerüsteten Silbers ausgewaschen. Die Auswaschung bei Baumwolle fiel mit 90 % nach 4 Waschgängen noch höher aus. Im Vergleich dazu befinden sich die realen Produkte nach 4 Waschgängen in einem Bereich zwischen 0 und 45 % Auswaschung.

Vergleichbare Studien von Geranio et al. [2009] und Lorenz et al. [2012] [22, 39] die ebenfalls Waschversuche im Labormaßstab mit Hilfe eines Labomats, allerdings bei einer niedrigeren Waschttemperatur von 40°C und einer Waschkdauer von nur 30 min durchführten, zeigten



ähnliche Ergebnisse. Nach einem Waschgang betrug die Auswaschung bei den von Geranio et al. untersuchten Produkten 1-35% und bei den von Lorenz et. al untersuchten 15-24%. Der Rückgang der Silberkonzentration war wie auch in dieser Untersuchung beim ersten Waschgang am größten. Neben der Bestimmung der Silbermenge analysierten die beiden Studien die Größenverteilung des Silbers im Waschwasser und stellten fest, dass 50 -100 % (Geranio et al.) des Silbers bzw. 34 -80% (Lorenz et al.) des Silbers in einen Größenbereich > 450 nm vorlag <sup>[78, 80]</sup>. Eine Aussage über die Größenverteilung und Form der ausgewaschenen Silbernanopartikel im Waschwasser konnte im Rahmen unserer Möglichkeiten nicht getroffen werden. Es wird aber davon ausgegangen, dass ähnliche Effekte auftraten.

Anhand des Vergleiches der Auswaschung der selbst ausgerüsteten Baumwoll- und Polyestergerewebe mit der Auswaschung der realen Produkte BW-Strick und PES-Strick, bei denen das Nanosilber in die Faser integriert wurde, kann die Aussage von Geranio et al. [2009] [30] bestätigt werden, dass oberflächlich aufgetragenes Silber leichter ausgewaschen wird als faserintegriertes.

## Literatur

- [1] Berger-Schunn, A.; Praktische Farbmessung; 2.Auflage; Göttingen; Muster-Schmidt Verlag; 1994;
- [2] Minolta, Exakte Farbkommunikation- Vom Farbgefühl bis zur objektiven Messung; Broschüre
- [3] H. Loos, "Farbmessung - Grundlagen der Farbmeterik und ihre Anwendungsbereiche in der Druckindustrie", Verlag Beruf + Schule Itzehoe, 1989.
- [4] (<http://www.angelfire.com/ga/huntleyloft/charts/CIELAB.jpg>)
- [5] <http://fotoseminare.wordpress.com/2011/12/12/raw-facts-oder-was-in-raw-besser-geht/>, 07.08.2012
- [6] Datacolor, "Datacolor TOOLS User Guide", 2008.
- [7] J. Diendorf, "Silber-Nanopartikel - Synthese, Stabilität und biologische Wirkungen", Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Institut für Anorganische Chemie, 2012.
- [8] D. Mahl, "Synthese, Löslichkeit und Stabilität von Gold-Nanopartikeln in biologischen Medien", Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Institut für Anorganische Chemie, 2011.
- [9] C. P. Hauser: Strukturbildung und optische Eigenschaften von Hybrid-Nanomaterialien synthetisiert via Miniemulsionspolymerisation. Dissertation, Universität Ulm, Fakultät für Naturwissenschaften, 2011.
- [10] M. S. Bernahrd Welz: Atomabsorptionsspektrometrie. Vierte, neubearbeitete Auflage 2012, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 1997.
- [11] DIN 38406 Teil 18: Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und schlammuntersuchung - Kationen (Gruppe E) - Bestimmung des gelösten Silbers durch Atomabsorptionsspektrometrie im Graphitrohrföfen (E 18). 1990.
- [12] NC Mueller, B. Nowack: Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. Environment Science Technology 2008, 42, 4447-4453.
- [13] SPECTRO Analytical Instruments GmbH: Vollständig simultan messende ICP-MS - Ein neuer Ansatz in der Isotopengeochemie. Information, 2012.
- [14] Hohenstein Institute: Aufschlussmethode zur Untersuchung von Pb-, Cd-, Ag-Konzentrationen auf Textilien mittels ICP-MS. internes Dokument, 2012.
- [15] Technical Information AgPURE W TI/L 1011c February 2010
- [16] ISO 20743:2007: Textiles - Determination of antibacterial activity of antibacterial finished products. 2007.
- [17] DIN EN ISO 105 C12:2006 „Textilien - Farbechtheitsprüfungen - Teil C12: Farbechtheit gegen industrielle Wäsche“
- [18] DIN EN ISO 105-C12:2006: Textilien - Farbechtheitsprüfungen - Teil C12: Farbechtheit gegen industrielle Wäsche. 2006.
- [19] DIN EN ISO 105 C06:2010 „Textilien-Farbechtheitsprüfungen- Teil C06: Farbechtheit bei der Haushaltswäsche und der gewerblichen Wäsche“

- [20] ISO 105-F10:1989(E): Textiles - Tests for colour fastness - Part F10: Specification for adjacent fabric: Multifibre. 1989.
- [21] DIN EN ISO 15797, "Textilien - Industrielle Wasch- und Finishverfahren zur Prüfung von Arbeitskleidung (ISO 15797:2002); Deutsche Fassung EN ISO 15797:2004", 2004.
- [22] DIN EN ISO 15797: Textilien - Industrielle Wasch- und Finishverfahren zur Prüfung von Arbeitskleidung. 2004.
- [23] M. K. M. Wasmuth, N. Weis, M. Bäumer, "Luftgetragene nanoskalige Silberpartikel - Charakterisierung und Ansätze zur Erfassung bei der offenen Anwendung eines kommerziell erhältlichen Produktes", Bremer Umweltinstitut und Universität Bremen, Poster 2012
- [24] C. Lorenz, L. Windler, N. von Goetz, et al.: Characterization of silver release from commercially available functional (nano)textiles. Chemosphere 2012, 89, 817-824.
- [25] L. Geranio, M. Heuberger, B. Nowack: The Behavior of Silver Nanotextiles during Washing. Environmental Science & Technology 2009, 43, 8113-8118.
- [26] Deutsche Gesellschaft für Qualität e.V.: Lehrgang: Grundlagen der Versuchsmethodik. Schulungsunterlagen, 2008.
- [27] Troy M. Benn, P. Westerhoff: Nanoparticle Silver Release into Water from Commercially Available Sock Fabrics. Environmental Science & Technology 2008, 42, 4133-4139.
- [28] Troy Benn, Bridget Cavanagh, Kiril Hristovski, et al.: The Release of Nanosilver from Consumer Products Used in the Home. Journal of Environmental Quality 2010, 39, 1875-1882.
- [29] DIN EN ISO 6330:2012: Textilien - Nichtgewerbliche Wasch- und Trocknungsverfahren zur Prüfung von Textilien. 2012.
- [30] L. Geranio, M. Heuberger, B. Nowack: The Behavior of Silver Nanotextiles during Washing. Environmental Science & Technology 2009, 43, 8113-8118.

## 1.8 Gefährdungs- und Risikoabschätzung für Silbermaterialien an spezifischen, idealisierten Szenarien.

Ziel dieses Arbeitspaketes ist es, am Beispiel der textilen Wertschöpfungskette, die möglichen Expositionen von Mensch und Umwelt gegenüber verschiedenen Silberspezies zu ermitteln. Für die Bewertung des Lebenszyklus von Ag-NP am Beispiel Textilien wurden den Projektpartnern das aus vorangegangenen Arbeitspaketen gewonnene Datenmaterial sowie weitere Informationen zur Verfügung gestellt.

Die Produktion von Textilien findet heute überwiegend nicht in Deutschland statt sondern in Osteuropa bzw. Asien; dies betrifft vor allen Bekleidungstextilien. Innovative Textilien wie auch technische Textilien werden jedoch auch noch in Deutschland produziert; aber auch hier besteht der allgemein in der Textilindustrie vorherrschende Trend, dass die Produktion ins Ausland verlagert wird, da dort die Produktions- und Energiekosten deutlich geringer sind als in Deutschland. Im Jahre 2012 wurden 83.000.000 t synthetische Fasern weltweit produziert (Quelle: IVC, CIRFS). Auf die USA entfielen 5%, auf Japan 1% und auf Westeuropa 5% und auf die übrige Welt, insbesondere Fernost, 89% der Weltproduktion.

Die Gebrauchszeiten von Textilien sind unterschiedlich lang und werden durch den Gebrauch in den verschiedenen Verwendungsbereichen geprägt. Ein wichtiger Aspekt für Alltagstextilien ist heute Design und Farbe und dies bedeutet oftmals nur eine kurze Gebrauchsdauer der Textilien. Textilien gelangen dann in den Abfall oder werden als Secondhandkleidung veräußert oder in Kleiderkammern einem zweiten Gebrauch zur Verfügung gestellt. Kleidung, die durch Kleidersammlungen erfasst werden und nicht mehr getragen werden können, werden darüber hinaus noch als Reißtextilien weiterverwendet. Dies macht es schwierig, die Lebensdauer von Textilien eindeutig zu ermitteln. Gleichzeitig zeigen sich hier auch Qualitätsunterschiede bei den Textilien. So kann es vorkommen, dass Textilien schon nach den ersten Wäschen starke Qualitätseinbußen zeigen (Farbverlust, Verlust der Dimensionsstabilität, Verfärbungen, fehlerhafte Nahtstellen aufgrund ungenügender Nahtqualitäten u.a.) und daher nicht mehr getragen werden.

Für Alltagstextilien können ca. 50 Waschzyklen im Durchschnitt als Gebrauchsdauer angesetzt werden. Dagegen rechnen textile Dienstleister oft mit 100 Waschzyklen; um diese zu erreichen, werden oftmals hohe Qualitätsanforderungen an die Textilien gestellt. Diese liegen oft auch oberhalb von normaler Vergleichsbekleidung (z.B. Polo-Shirt).

Die Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Waschparameter auf die Auswaschung von Nanosilber aus ausgerüsteten Textilgeweben ergaben, dass die Temperatur den entscheidenden Faktor bei der Auswaschung des Nanosilbers darstellt. Alle anderen Waschparameter, wie Waschkdauer, Mechanik, Flottenverhältnis und Waschmittelkonzentrationen hatten keinen signifikanten Effekt auf die Auswaschung. Bei der Auswertung der Waschversuche der realen Produkte und der selbst ausgerüsteten Gewebe sowie durch den Vergleich mit der Literatur wurde festgestellt, dass bei Textilien, in denen die AgNP in die Faser integriert sind, weniger AgNP ausgewaschen werden als bei nachträglich ausgerüsteten Textilien.

Das ausgerüstete Polyestergewebe zeigte nach 4 Waschgängen eine Auswaschung von über 80 %, das Baumwollgewebe hatte bereits nach 2 Waschgängen mehr als 94 % der ausgerüsteten Silberkonzentration verloren. Die realen Produkte zeigten nach 4 Waschgängen einen Rückgang der Silberkonzentration zwischen 1 und 45 %. Grundsätzlich ist die Freisetzung von Nanosilber aus Textilien während des Waschganges abhängig von vielen Faktoren, wie der Menge, Art und Form des verwendeten Nanosilbers, der Einbringungsart in bzw. auf die Faser, sowie den Materialeigenschaften der Faser. Oberflächlich ausgerüstetes

## 2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Im Projekt Umsicht waren am HI die wesentlichen Kosten die Personalkosten. Diese Kosten wurden von der Personalstelle abgerechnet.

## 3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Der Verlauf der Arbeit im Projekt folgte der im Projektantrag formulierten Planung. Alle im Arbeitsplan formulierten Aufgaben wurden erfolgreich bearbeitet, es waren keine zusätzlichen Ressourcen für das Projekt notwendig.

## 4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplanes

Die Verwertbarkeit der Ergebnisse ist in vollem Umfang gegeben. Die wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit des Projektes ist sehr aussichtsreich.

### 4.1 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Die durchgeführten Arbeiten waren grundlegende Untersuchungen zum Waschen sowie die Verbesserungen der Analyseverfahren für AgNP. Diese Verfahren können von Analysenlaboren übernommen werden und so zu einer Steigerung der Qualität der Ergebnisse führen. AgNP, die in die Faser integriert sind, zeigen die beste Waschpermanenz; jedoch variiert auch hier die Auswaschrates je nach Produkt. Dies zeigt jedoch, dass waschstabile Produkte möglich sind und diese Produkte sollten langfristig auf dem Markt wegen der hohen Gebrauchstauglichkeit Bestand haben.

### 4.2 Wissenschaftlich technische Erfolgsaussichten

Die Ergebnisse und Erkenntnisse des Verbundprojektes UMSICHT liefern eine Grundlage für die Bewertung von AgNP in der Umwelt. Ziel des Vorhabens war es, für AgNP grundlegende Daten zu Verhalten, Verbleib und Wirkung in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen zu erarbeiten sowie unter Berücksichtigung der Vorgehensweise nach REACH eine exemplarische Risikobewertung durchzuführen. Die Planung und Durchführung der vielfältigen Untersuchungen, die praktische Anwendung der analytischen Verfahren kann überdies auch auf andere Nanopartikel übertragen werden und hier als Ausgangsbasis für Untersuchungen zum Verhalten von Nanopartikeln in der Umwelt. Die Ergebnisse zusammen mit den Ergebnissen der anderen Projektpartner in dem Verbundprojekt zeigen in der Gesamtheit zahlreiche neue Erkenntnisse und auch neue Fragestellungen, die erforscht werden müssen.

## 5 Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf den Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Dem Zuwendungsempfänger sind im Verlauf des Vorhabens keine Ergebnisse bekannt geworden, die das Ergebnis der Arbeit beeinflussen.

Vergleichbare Studien zur Auswaschung von Silber aus Textilien wurden von Geranio et al. [2009] und Lorenz et al. [2012][1,2] durchgeführt. Diese Waschversuche wurden ebenfalls im Labormaßstab mit Hilfe eines Labomats durchgeführt, allerdings bei einer niedrigeren Waschttemperatur von 40°C und einer Waschkdauer von nur 30 min durchgeführten und zeigten zeigten ähnliche Ergebnisse. Nach einem Waschgang betrug die Auswaschung bei den von Geranio et al. untersuchten Produkten 1-35% und bei den von Lorenz et. al untersuchten 15-24%. Der Rückgang der Silberkonzentration war wie bei auch in den durchgeführten Untersuchungen beim ersten Waschgang am größten. Neben der Bestimmung der Silbermenge analysierten die beiden Studien die Größenverteilung des Silbers im Waschwasser und stellten fest, dass 50 -100 % (Geranio et al.) des Silbers bzw. 34 -80% (Lorenz et al.) des Silbers in einen Größenbereich > 450 nm vorlag <sup>[78, 80]</sup>. Das Waschmedium hat auch einen Einfluss auf die Form des ausgewaschenen Silbers, bei hohen pH-Werten oder durch die Zugabe von Oxidationsmitteln steigt beispielsweise die Konzentration an ionischem Silber an <sup>[80]</sup>.

Anhand der Ergebnisse der eigenen Waschversuche kann die Aussage von Geranio et al. [2009]<sup>[80]</sup> bestätigt werden, dass oberflächlich aufgetragenes Silber leichter ausgewaschen wird als faserintegriertes.

Die Ergebnisse unterstützen die in diesem Projekt gewonnenen Erkenntnisse.

Literatur:

- [1] C. Lorenz, L. Windler, N. von Goetz, et al.: Characterization of silver release from commercially available functional (nano)textiles. Chemosphere 2012, 89, 817-824.
- [2] L. Geranio, M. Heuberger, B. Nowack: The Behavior of Silver Nanotextiles during Washing. Environmental Science & Technology 2009, 43, 8113-8118.

## 6 Veröffentlichungen der Ergebnisse

Poster:

### Nanosilber in Textilien

**Stefan Gierling, Edith Claßen, Jan Beringer**

Hohenstein Institut für Textilinnovation e.V., Bönnigheim

1. Clustertreffen Nanocare/Nannature Mai 2011, Frankfurt

### Analytik des Silbergehalts und der Bioaktivität von textilen Materialien

**Freddy Conzelmann (CHT), Stefan Gierling (HIT), Frank Wendler (OMPG),**

**Julia Werner (ras), Edith Claßen (HIT)**

1. Clustertreffen Nanocare/Nannature Mai 2011, Frankfurt

### Vom Additiv Nanosilber bis zum fertigen Textilprodukt

**Freddy Conzelmann (CHT), Stefan Gierling (HIT), Frank Meister (OMPG),**

**Julia Zach (ras), Edith Claßen (HIT), Stefanie Koch (HIT)**

2. Clustertreffen Nanocare/Nanonature Januar 2012, Frankfurt

### Untersuchung zur Freisetzung von Nano-Silber-Partikeln aus Textilien unter Gebrauchsbedingungen / Investigation of the release of nano-silver particles from textiles under usages

**Stefanie Koch<sup>1</sup>, Edith Claßen<sup>2</sup>, Jan Beringer<sup>2</sup>**

Aachen-Dresdner Internationale Textilkonferenz, CD-Preceedings, , 29.-30.11.2012, Dresden

### Untersuchungen zur Freisetzung von Ag-Nanopartikel aus Textilien während des Gebrauchs (Teil 2)

**E. Claßen (HIT), F. Conzelmann (CHT), F. Meister (OMPG), A. Hämmerle (HIT), J. Beringer (HIT)**

3. Clustertreffen Nanocare/Nanonature Januar 2013-10-31

Vorträge:

### UMSICHT<sup>®</sup>- Abschätzung der Umweltgefährdung durch Silber-Nanomaterialien:

Jan Beringer, Edith Claßen,

1. Nanoforum, 15.12.2010, ITV Denkendorf, 2010

### UMSICHT<sup>®</sup>- Abschätzung der Umweltgefährdung durch Silber-Nanomaterialien:

#### Erste Ergebnisse Textilien

Jan Beringer, Edith Claßen

2. Nanoforum 2011, 13.12.2011, Hohenstein Institute, 2011

### UMSICHT<sup>®</sup>- Abschätzung der Umweltgefährdung durch Silber-Nanomaterialien:

Edith Claßen

3. Nanoforum, 12.12.2012, ITV Denkendorf, 2012

### Untersuchungen zur Freisetzung von Nano-Silber aus Textilien beim Waschprozess

#### Investigations about the release of nano-Silver from textiles during washing

Edith Claßen, Anja Hämmerle, Jan Beringer, Andreas Schmidt

52. Chemiefasertagung Dornbirn, 11.-13.09.2013, 2013