

Schlussbericht

BMBF-Forschungsvorhaben

Förderkennzeichen: 03X0091I

Verbundvorhaben

UMSICHT

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

Beteiligung an den Arbeitspaketen 2.1.3 „Produktspezifische Gebrauchssimulation“,
2.2.1 „Erfassung der Exposition – Luft, Staub, Abrieb“, 3.1 „Lebenszyklusanalyse“

Bremer Umweltinstitut GmbH
Fahrenheitstr. 1
28359 Bremen

Projektleiter: Dr. Norbert Weis, Dipl.-Biol. Michael Köhler,
Dipl.-Ing. Chemietechnik Ulrike Siemers
Autoren und Projektwissenschaftler: Dr. Britta Neuweiger, Dr. Chris Vanessa
Sumowski, M. Sc. Marion Graupner, M. Eng. Dirk
Stolz

Laufzeit des Vorhabens: 01.05.2010 - 30.04.2013, kostenneutral verlängert bis 31.07.2013

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Das diesem Bericht zugrunde liegende
Vorhaben wurde mit Mitteln des
Bundesministeriums für Bildung und
Forschung unter dem Förderkennzeichen
03X0091I gefördert.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei dem Autor.

Inhaltverzeichnis

- I. Kurze Darstellung
 - 1 Aufgabenstellung
 - 2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde
 - 3 Planung und Ablauf des Vorhabens
 - 4 Stand der Wissenschaft und Technik vor Projektbeginn
 - 5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

- II. Eingehende Darstellung
 - 1 Erzielte Ergebnisse
 - 1.1 Messaufbau und Probenahmetechnik
 - 1.1.1 Prüfkammer und Messaufbau zur Gebrauchssimulation
 - 1.1.2 Messgeräte zur Erfassung und Charakterisierung des Abriebs
 - 1.1.3 Weitere Methoden zur Charakterisierung und Quantifizierung des Abriebs
 - 1.2 Methodvalidierung
 - 1.3 Gebrauchssimulation ausgerüsteter Textilien und Charakterisierung von freigesetzten Partikeln und Abrieb
 - 1.3.1 Emissionskinetik
 - 1.3.1.1 Voruntersuchung des Reißverhaltens an Textilproben vom Februar 2012
 - 1.3.1.2 Verlauf der Partikelanzahlkonzentrationen
 - 1.3.2 Bestimmung der freigesetzten, luftgetragenen Gesamtpartikelzahl
 - 1.3.3 Sammlung der luftgetragenen Abriebpartikel und Analyse mittels REM/EDX
 - 1.3.4 Partikelgrößenverteilung des luftgetragenen Abriebs
 - 1.4 Quantifizierung des Abriebs für die Lebenszyklusanalyse
 - 1.4.1 Masseverlust der Textilien durch Abrieb
 - 1.4.2 Silbergehalt des luftgetragenen Abriebs und des groben Abriebs (Liegestaub)
 - 1.5 Charakterisierung des groben Abriebs/ Liegestaubes mittels REM/EDX
 - 1.6 Verlagerung des Ag auf Polyester-Gewebe bei Abrieb
 - 1.7 Zusammenfassung und Fazit
 - 2 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplanes
 - 2.1 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende
 - 2.2 Wissenschaftliche-technische Erfolgsaussichten nach Projektende
 - 3 Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen
 - 4 Gesamtliste der Veröffentlichungen und Vorträge
 - 4.1 Erfolgte und eingereichte Veröffentlichungen
 - 4.2 Geplante Veröffentlichung
 - 5 Quellen

- III. Erfolgskontrollbericht
- IV. Berichtsblatt

I. Kurze Darstellung

1 Aufgabenstellung

Im Rahmen der Forschungsinitiative des BMBF „NanoNature: Nanotechnologien für den Umweltschutz - Auswirkungen synthetischer Nanomaterialien auf die Umwelt“ soll systematisch der Eintrag, die Verteilung, der Verbleib und die Wirkung von synthetischen Nanopartikeln und Nanomaterialien in der Umwelt erforscht werden, um mögliche Risiken frühzeitig zu erkennen und möglichst auszuschließen. Ziel des Gesamtvorhabens UMSICHT war es, für Silbernanomaterialien Daten zu den oben genannten Positionen in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen zu erzeugen sowie unter Berücksichtigung der Vorgehensweise nach REACH eine exemplarische Risikoabschätzung des Einsatzes von Silbernanomaterialien durchzuführen. Hierzu wurden parallel freie Ag-NP mit klar definierten Eigenschaften und reale Ag-NP enthaltende Produkte (Beispiel: Textilien) in exemplarischen Nutzungsszenarien untersucht.

Die Aufgaben der Bremer Umweltinstitut GmbH (BUI) im Forschungsvorhaben UMSICHT waren verteilt auf die Arbeitspakete 2.1.3 „Produktspezifische Gebrauchssimulation“, 2.2.1 „Erfassung der Exposition – Luft, Staub, Abrieb“ und 3.1 „Lebenszyklusanalyse“. Im Rahmen des Arbeitspakets 2.1.3 „Produktspezifische Gebrauchssimulation“ sollte das BUI eine partikelfreie und schadstoffarme Prüfkammer entwerfen und realisieren, in der die Experimente zur Gebrauchssimulation von Textilien durch Abrieb unter Einsatz einer vom Projektpartner Hohensteiner Institute (HI) zur Verfügung gestellten Martindale stattfinden sollten. Hierbei sollte die Freisetzung von Partikeln aus zwei verschiedenen, ausgerüsteten Textiltypen (Baumwolle und Polyester) untersucht werden. Im Arbeitspaket 2.2.1 „Erfassung der Exposition – Luft, Staub, Abrieb“ sollte das BUI die Freisetzung von Ag-NP aus durch Abrieb beanspruchten Textilien in die Kompartimente Luft, Staub und Abrieb untersuchen. Dafür sollte der in Arbeitspaket 2.1.3 erzeugte Abrieb gesammelt und analysiert werden. Es sollte festgestellt werden, ob und in wie weit sich Ag-NP beim Abrieb aus den Fasern lösen und in welchen Größen-Fractionen des Staubes/Abriebs die Ag-NP zu finden sind. Zu diesem Zweck sollte eine geeignete Kombination von Mess- und Analysemethoden herausgearbeitet werden.

In das Arbeitspaket 3.1 „Lebenszyklusanalyse“ sollte das BUI die im Arbeitspaket 2.2.1 gesammelten Daten zur auf Abrieb zurückzuführenden Freisetzung während der Nutzungsphase einbringen. Hierbei sollte neben der Angabe des zu erwartenden Silberfreisetzungspotenzials auch eine Charakterisierung des Agglomerationsgrades der Silberpartikel erfolgen.

2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Der Nanotechnologie wird eine erhebliche und wachsende Bedeutung beigemessen. Bereits zu Projektbeginn fanden sich in vielen Verbraucherprodukten Nanomaterialien [1]. Dabei ist noch relativ wenig über die Auswirkungen von Nanomaterialien auf die Umwelt bekannt [2][3]. Erschwert wird eine Bewertung durch die Tatsache, dass Nanomaterialien aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung und physikalischen Abmessungen keine homogene Stoffgruppe darstellen, so dass gewonnene Erkenntnisse über ein konkretes Nanomaterial nicht auf ein anderes übertragbar sind. Silber-Nanopartikel werden hauptsächlich wegen ihrer antibakteriellen Wirkung in zahlreichen Verbraucherprodukten eingesetzt. Hierbei ist das Fehlen von Daten zu deren Umweltauswirkungen besonders

problematisch, da gerade die antimikrobielle Wirkung von Ag [4] in Umweltmedien essenzielle Abbauprozesse erheblich stören könnte. 2007 wurde die Einsatzmenge von biozidem Silber in kommerziellen Produkten in Deutschland auf 8.000 kg Ag geschätzt. Hierbei entfielen ca. 1100 kg auf Bereiche, in denen Silber auch als Nanosilber eingesetzt wurde [5]. Von diesen wurde ein großer Teil in der Textilindustrie eingesetzt, um eine antibakterielle Ausrüstung von Textilien zu erzeugen und das Entstehen unangenehmer Gerüche zu vermindern.

Abhängig von verschiedenen Faktoren wie der Art der Ausrüstung der Textilien und deren Einsatz ist eine Freisetzung von Nanosilber während des Produktlebenszyklus zu erwarten. Für eine umfassende Umweltrisikoaanalyse fehlten zum Zeitpunkt der Antragsstellung besonders Daten über die Freisetzungspfade und -potentiale.

Es wurden die Themenschwerpunkte 2 „Auswirkungen synthetischer Nanopartikel und -materialien auf die Umwelt“ und 3 „Entwicklung von Messmethoden zur Charakterisierung von Nanopartikeln in der Umwelt“ der Ausschreibung „NanoNature: Nanotechnologien für den Umweltschutz - Auswirkungen synthetischer Nanomaterialien auf die Umwelt“ in dem Vorhaben UMSICHT aufgegriffen.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Im ersten Halbjahr der Projektlaufzeit wurden intensive Voruntersuchungen an Probetextilien durchgeführt, um einen optimalen Versuchsaufbau zu entwickeln. Während dieses Zeitraums stellte sich heraus, dass einige Umwidmungen bezüglich der anzuschaffenden Geräte und des Versuchsaufbaus nötig waren.

Im Bereich der mikroskopischen Analytik von Silbernanopartikeln auf Textilien ergaben erste Versuche, dass das ursprünglich beantragte Rasterelektronenmikroskop nicht alleine ausreichte, um eine sichere Identifizierung der Silberpartikel, deren Abmessungen nicht denen zum Zeitpunkt der Antragsstellung vorausgesetzten entsprachen, zu gewährleisten. Da das beantragte Gerät zu günstigeren Konditionen erworben werden konnte, wurde der Differenzbetrag nach Umwidmung in eine Erweiterung des Geräts um einen Rückstreuelektronendetektor investiert. Zudem wurde für die Fremdanalytik an einem hochauflösenden REM auf Gelder zurückgegriffen, die über das UFT Bremen für projektbezogene REM-Analytik bereits bewilligt worden waren.

Weitere Änderungen ergaben sich hinsichtlich der Größe der eingesetzten Prüfkammer. Ausgehend von der Datenlage zum Zeitpunkt der Antragsstellung war eine deutliche Produktion luftgetragener Abriebpartikel durch Abreiben von Textilien mit einer Martindale erwartet worden. Dies wurde durch eine Veröffentlichung eines Projektpartners im Jahr 2009 unterstützt [6]. Daher war die Untersuchung einer Realraumsituation in einer 10-20 m³-Kammer als realitätsnahes Szenario geplant. Erste Untersuchungen unsererseits und Veröffentlichungen anderer Gruppen (z.B. [7]) zeigten jedoch sehr geringe Abriebkonzentrationen bei diversen Anwendungen. Daraus ergab sich die Notwendigkeit, für eine sinnvolle Analytik eine Aufkonzentrierung der freiwerdenden Partikel im Luftraum zu erreichen. Abweichend von der Antragsstellung wurde daher zunächst eine kleinere Versuchskammer (250 l) angeschafft, die im Laufe des Projekts durch eine nochmals verkleinerte Kammer ersetzt wurde.

Bereits im Vorfeld wurde festgelegt, dass als standardisiertes Verfahren zur Erzeugung des maximalen Abriebs von den zu testenden Textilien eine Martindale zum Einsatz kommen sollte. Ein solches Gerät wurde dem BUI vom Projektpartner HI zur Verfügung gestellt. Da bei diesem Gerät im Betriebszustand die gesamte Abdeckung in Bewegung ist, musste ein

Versuchsaufbau gewählt werden, der es zulässt die Martindale in Gänze aufzunehmen. Die zu verwendende Versuchskammer musste zudem Partikelfreiheit gewährleisten. Daher wurde eine erste Glaskammer mit einem Volumen von 250 l angeschafft und mit einem Zuluftsystem ausgestattet. Durch eine Vortrocknung der angesaugten Raumluft durch Kieselgelfiltration und einen Feinpartikelfilter am Kammereingang konnte eine Hintergrundkonzentration von 0 Partikeln erreicht werden. Diese Konzentration wurde mittels eines Kondensationskernzählers (TSI, P-Trak 8525) und eines optischen Partikelzählers (TSI, AeroTrak 8220) bestimmt.

Die Integration der Martindale-Steuerungseinheit in die Kammer führte zu Problemen mit Partikelfreisetzung beim Anschalten des Geräts. Daher wurde im ersten Halbjahr des Jahres 2011 eine neue Kammer entwickelt, die lediglich die Betriebseinheit der Martindale einhaust. Damit konnte dieses Problem umgangen werden.

Zudem wurde deutlich, dass das Volumen, in dem die Partikel generiert werden, deutlich verringert werden musste, um eine höhere Partikelkonzentration, die mit den verwendeten Messgeräten nachgewiesen werden kann, zu erreichen. Hierfür wurde der Aufsatz der Martindale modifiziert und ein Metallring zur Begrenzung des Probenvolumens eingebaut. Um den gewünschten Fluss für die Zuluft in die Kammer genau einstellen zu können, wurde eine Kompressoreinheit in den Aufbau integriert, die einen kontinuierlichen Fluss in der Zuluftleitung gewährleistet.

Versuche zur Sammlung des erzeugten Abriebs wurden mittels eines Nanometer Aerosol Samplers (NAS TSI Model 3089) und eines Niederdruckimpaktors durchgeführt. Nach diesen Vorversuchen wurde eine Kaufentscheidung zugunsten eines Nanometer Aerosol Samplers (NAS, TSI) getroffen. Der Grund für diese Entscheidung war die Notwendigkeit eines kleinen Probenvolumens, da dieses Gerät einen deutlich kleineren Fluss (2,5 l/min) aufweist als der Impaktor (ca. 22 l/min). Ergänzend zum NAS wurden ein Vorabscheider und ein unipolarer Auflader (Korona-Auflader, IUTA e.V.) angeschafft.

Um eine größen aufgelöste Zählung der freigesetzten Partikel zu ermöglichen, wurde zudem die Nutzung eines SMPS angestrebt. Mit Prof. Mädler vom IWT Bremen konnte ein Partner gewonnen werden, der ein solches Gerät zur Verfügung stellen konnte. In Ergänzung wurde jedoch die Anschaffung einer Röntgenquelle durch das BUI für den Betrieb des Geräts in den Räumlichkeiten des BUI notwendig.

Im Dezember 2011 testete das BUI die Baumwolle aus kontrolliert biologischem Anbau (kbA-Baumwolle), die für die weiteren Versuche mit Silbernanopartikeln ausgerüstet werden sollte, auf Pestizide und andere Rückstände wie Schwermetalle, Alkylphenole, Alkylphenolethoxylate, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, polychlorierte Naphthaline und Aldehyde incl. Formaldehyd. Hiermit sollte sicher gestellt werden, dass das Textil, das auch für ökotoxikologische Testungen verwendet werden sollte, nicht bereits vor der Ausrüstung mit Schadstoffen kontaminiert war. Die Ergebnisse der im Dezember 2011 zugesandten Probe wiesen keine Auffälligkeiten für die untersuchten Parameter auf, sodass die Beschichtung des Materials beim Partner HI erfolgen konnte. Parallel wurden Messungen zur Validierung des Messaufbaus des BUI in Kooperation mit dem Fraunhofer WKI in Braunschweig durchgeführt. Das WKI konnte im Rahmen seines BMBF-Projekts NanoExpo eine Prüfkammer mit definierter Aerosolkonzentration für TiO₂-Nanopartikel zur Verfügung stellen. Hier konnten sowohl der Nanometer Aerosol Sampler (NAS, TSI Model 3089) für die Sammlung von Partikeln auf Si-Wafern, die mittels REM/EDX ausgewertet wurden, als auch der Ultrafine Particle Counter (P-Trak, TSI Model 8525) für die Zählung der Partikel in der Luft getestet werden. Die Auswertung der Versuche ergab eine prinzipielle Eignung des Versuchsaufbaus zur Erfassung von luftgetragenen Nanopartikeln.

Zu Beginn des Jahres 2012 trafen die vom Projektpartner HI ausgerüsteten Modeltextilien am BUI ein. Ab diesem Zeitpunkt wurden umfangreiche Versuche mit den Probenmaterialien

kbA Baumwolle (externer Hersteller) und PES (Lauffenmühle)

kbA Baumwolle (externer Hersteller) und PES (Lauffenmühle) mit RAS-AgPure

kbA Baumwolle (externer Hersteller) und PES (Lauffenmühle) beschichtet mit CHT-Binder iSys MTX

kbA Baumwolle (externer Hersteller) und PES (Lauffenmühle) beschichtet mit CHT-Binder iSys MTX und RAS-AgPure

durchgeführt. Hierbei standen zunächst die Parameter der emittierten Gesamtpartikelzahl und die Emissionskinetik sowie die Charakterisierung der aus der Luft gesammelten Partikel via REM/EDX im Fokus.

Für die Weitergabe des Abriebs für ökotoxikologische Testungen an den Projektpartner ÖKO und zur Bestimmung des Silbergehalts im Abrieb wurde ein Verfahren entwickelt, um den feinen, luftgetragenen Abrieb mit Hilfe einer Waschflasche aufzufangen und direkt in H₂O bidest. in Suspension zu bringen. Mit einer Erweiterung dieser Methode wurde auch der grobe Abrieb, der am Textil und an Teilen der Martindale haftet, gesammelt.

Im Rahmen der Abriberzeugung zur Weitergabe an den Projektpartner ÖKO wurde auch ein neu ausgerüstetes Textil vermessen (Ankunft dieses Textils bei der Bremer Umweltinstitut GmbH Anfang November 2012). Obwohl dieses nominell die gleiche Ausrüstung erhalten hatte, zeigte es abweichende Abriebscharakteristika im Vergleich zu dem älteren Textil (Ankunft bei der Bremer Umweltinstitut GmbH am 16.02.2012), das für die Abriebversuche verwendet wurde. Zunächst fiel die stark abweichende Reißbeständigkeit des neuen Textils auf. Auch konnte weder in den bisher verwendeten 1250 Martindale-Scheuertouren noch in stark verlängerten Versuchszeiten eine signifikante Emission von luftgetragenen Partikeln detektiert werden. Da keine Erklärung für dieses abweichende Verhalten der Textilien gefunden werden konnte, wurde der Projektpartner HI gebeten, ein weiteres Set der Baumwolltextilien auszurüsten und dem BUI für die Testung zukommen zu lassen. Um dieses Set untersuchen zu können und zu validen Aussagen bezüglich der Partikelemission ausgerüsteter Textilien zu kommen, beantragte das BUI eine kostenneutrale Verlängerung des Projektzeitraumes um drei Monate.

Bei der Charakterisierung des feinen, luftgetragenen Abriebs stand die Messung der Partikelgrößenverteilung im zweiten Halbjahr 2012 im Fokus unserer Bemühungen. Die Messungen wurden größtenteils mit dem Scanning Mobility Particle Sizer (TSI, SMPS 3936) der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Mädler, Universität Bremen, mit externer Röntgenquelle (TSI, Aerosol Neutralizer 3087) durchgeführt.

Im ersten Halbjahr des Jahres 2013 wurde versucht, durch vergleichende Messungen die Inkongruenz im Abriebverhalten der Textilien verschiedener Ausrüstungschargen aufzuklären. In diesen Messungen mit den verschiedenen Textilvarianten wurden mehrere Messmethoden parallel eingesetzt, um von einem bestimmten Prüftextil sowohl Daten für die Lebenszyklusanalyse gewinnen zu können, als auch den luftgetragenen Abrieb charakterisieren und quantifizieren zu können. Die Daten für die Lebenszyklusanalyse setzen sich zusammen aus dem Masseverlust des Textils durch Abrieb und dem Silbergehalt des groben Abriebs. Diese Daten wurden an den Projektpartner ÖKO weitergegeben.

Im Weiteren wurden die Ergebnisse ausgewertet und verwertet, wobei diese auch auf verschiedenen Veranstaltungen vorgestellt wurden.

4 Stand der Wissenschaft und Technik vor Projektbeginn

Zum Thema Freisetzung von Nanopartikeln aus Produkten lagen vor Projektbeginn einige Publikationen vor, die sich jedoch hinsichtlich der Methodik, der eingesetzten Messgeräte und der betrachteten Produkte unterschieden.

Die Freisetzung von Nanopartikeln aus Produkten unter Einbeziehung des Kompartiments Luft wurde allgemein behandelt in den Arbeiten von Müller und Kuhlbusch [8][9]. Hier wurden sowohl die technischen Möglichkeiten der Nanopartikel erfassung als auch Modellierungsansätze vorgestellt. Speziell für das Kompartiment Luft lagen dort jedoch wenig Informationen vor.

In einer Studie von Benn und Westerhoff wurde die Freisetzung von Silber aus ausgerüsteten Socken in Waschwasser untersucht [10]. Von den Textilien, die mit bis zu 1360 µg-Ag/g Socke ausgerüstet waren, wurden in 24 Stunden bis zu 650 µg Ag in 500 ml destilliertes Wasser abgegeben. Hierbei variierte die freigesetzte Menge je nach eingesetzter Socke, weshalb die Autoren von einem Einfluss des Herstellungsverfahrens auf die Freisetzung ausgehen. Es konnten Ag-Partikel von 10 bis 500 nm in den Socken und im Waschwasser mittels REM nachgewiesen werden. Bei der Verwendung von Leitungswasser wurde eine geringere Freisetzung von Ag beobachtet. Geranio et al. [11] untersuchten ebenfalls die Freisetzung von Ag während des Waschens ausgerüsteter Textilien. Sie fanden eine Freisetzung zwischen 1 % und 45 % der Ag-Masse bei ein oder zweimaligem Waschen der Textilien. Die Autoren nehmen ebenfalls einen Einfluss der Methode, mit der die Nanopartikel in die textilen Fasern eingebracht wurden, auf die Freisetzung an. Des Weiteren untersuchten sie den Einfluss von pH-Wert, Tensiden und Oxidationsmitteln und stellten fest, dass die Freisetzung unter realistischen Wasch-Bedingungen relativ gering ist.

Eine Untersuchung zur Charakterisierung und Quantifizierung von freigesetzten Silbernanopartikeln aus einem Verbraucherprodukt wurde von Hagendorfer et al. durchgeführt [12]. Als Beispiel wurde hier ein silbernanopartikelhaltiges Spray ausgewählt, das direkt in eine Messkammer eingesprüht wurde.

Die gezielte Generierung von Abrieb aus Produkten wie Beschichtungen wurde in einer Arbeit aus der Arbeitsgruppe Stintz beschrieben [7]. Um Abrieb zu erzeugen wurde ein Taber Abraser in einer partikelfreien Kammer verwendet. Zur Sammlung, Zählung und Klassifizierung wurden Geräte folgender Typen eingesetzt: Fast Mobility Particle Sizer (FMPS), Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), Condensation Particle Counter (CPC) und Nano-Aerosol-Sampler (NAS) resp. Electrostatic Precipitator (ESP). Charakterisiert wurde der erzeugte Abrieb morphologisch durch REM- und TEM-Aufnahmen.

Einzelne Publikationen präsentierten bereits Studien zur Nanopartikelfreisetzung aus Textilien über den Abrieb. Eine erste Publikation des Projektpartners CHT [6] beschreibt die Partikelgrößenverteilung und -anzahlkonzentration bei Verwendung einer Martindale als Abriebgerät. Die dort dargestellten Ergebnisse wurden nach unseren Informationen jedoch nicht in partikelfreier Umgebung gewonnen, so dass die hohe Hintergrundkonzentration einen Vergleich fraglich erscheinen lässt.

Nach persönlichen Informationen des ITV Denkendorf wurde im Projekt „SiNaTex – Sicherheit für Hersteller und Verbraucher zur Nanotechnologie bei Textilien“ ein Verfahren zur definierten Freisetzung von Nanopartikeln aus Textilien in Reinraumumgebung etabliert. Im Verlauf dieses Projekts wurden verschiedene Verfahren zur Erzeugung von Abrieb getestet (u.a. Martindale), letztlich wurde hier jedoch eine Neuentwicklung eingebracht, bei der die Partikelfreisetzung über mechanische Impulse erfolgt. Die Erfassung der Partikel erfolgt über SMPS, NAS und NSAM (Nanoparticle Surface Area Monitor). Im Rahmen des

integrierten EU-Projektes Nanosafe2 wurde von einer Gruppe des „Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives“ ebenfalls ein Verfahren zur Erzeugung von Abrieb aus Textilien in partikelfreier Umgebung entwickelt [13]. Der Abrieb wurde durch einen Taber Abraser generiert und eine Bestimmung der Partikelgrößenverteilung und –anzahlkonzentration mithilfe von SMPS und CPC durchgeführt.

Mueller et al. [8] modellieren unter Betrachtung des Lebenszyklus von Nanopartikeln die Freisetzung von Nanopartikeln in die Umwelt. Die Autoren skizzieren ein „realistisches“ Szenario und eines mit „hoher Freisetzung“. Sie gehen im „realistischen“ Szenario von einer Produktion von 500 t/a Nano-Silber weltweit aus. Hiervon würde 10% in Textilien eingesetzt. Die Freisetzung von Nanopartikeln aus einem Produkt hängt laut Müller et al. von verschiedenen Faktoren ab: die Menge der im Produkt enthaltenen Nanopartikel, die Lebensdauer des Produkts, die Art, wie Nanopartikel in das Produkt eingearbeitet wurden und die Art der Nutzung des Produkts. In ihr Model setzen die Autoren folgende Freisetzungsraten von Nano-Silber aus Textilien ein: 5 % würden während der Benutzung durch Abrieb freigesetzt und in die Luft abgegeben. Weitere 5 % würden während des Waschens abgerieben und in Abwasserbeseitigungsanlagen gelangen. 2,5 % gelangten als Abfall in Müllverbrennungsanlagen. Die restlichen 87,5 % würden das System verlassen und zwar durch die Vorgänge Recycling (0,5 %), Export (2 %) und Auflösung in ionisches Silber (85 %). Die Autoren vergleichen die vorhergesagte Nanosilber-Konzentration in der Umwelt (PEC) mit der vorhergesagten Konzentration, bei der keine Wirkung in der Umwelt zu erwarten ist (PNEC). Sie stellen fest, dass dieser Risikoquotient derzeit gering ist und daher kein oder nur ein sehr geringes Risiko ausgehend von Nano-Silber für die Umweltkompartimente Wasser und Boden besteht.

Gottschalk et al. [14] modellierten die Umweltkonzentration von Silbernanopartikeln für die U.S.A., Europa und die Schweiz. Nach ihren Ergebnissen konnte, im Gegensatz zu der Studie von Mueller et al., ein Risiko für aquatische Organismen in Oberflächengewässern und in Kläranlagen durch Silber in Nanoform nicht ausgeschlossen werden. Generell würden die Umweltkonzentrationen die weltweiten Produktionsvolumina widerspiegeln.

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Aufgrund der Struktur des Projekts UMSICHT bestand von vornherein ein besonders reger Austausch mit den Projektpartnern, die bezüglich des Produktlebenszyklus zeitlich vor den Nutzungssimulationen des BUI angesiedelt waren. Dieses waren der Projektpartner CHT, der den Binder zur Ausrüstung der Textilien bereitstellte sowie der Projektpartner RAS, der die für die Ausrüstung verwendeten Silbernanopartikel „AgPure“ bereitstellte. Besonders hervorzuheben ist die Zusammenarbeit mit dem Projektpartner HI, der die Ausrüstungen der Textilien in den verschiedenen Varianten durchführte. Das BUI erhielt von HI Textilien in den Varianten

kbA Baumwolle (externer Hersteller) und PES (Lauffenmühle)

kbA Baumwolle (externer Hersteller) und PES (Lauffenmühle) mit RAS-AgPure

kbA Baumwolle (externer Hersteller) und PES (Lauffenmühle) beschichtet mit CHT-Binder iSys MTX

kbA Baumwolle (externer Hersteller) und PES (Lauffenmühle) beschichtet mit CHT-Binder iSys MTX und RAS-AgPure

in mehreren Ausrüstungschargen. Besonders mit Frau Dr. Edith Claßen bestanden ein reger Austausch zu den Messergebnissen der verschiedene Ausrüstungen und Ausrüstungschargen

und inhaltliche Diskussionen zu allgemeinen Textilcharakteristika. Reale Textilien für erste Testungen wurden uns vom Projektpartner RAS (Wischtuch) und OMPG (Diabetiker-Socke) zur Verfügung gestellt.

Auf dem 1. DaNa-Clustertreffen NanoCare / NanoNature am 10.05.2011 - 11.05.2011 in Frankfurt ergab sich die Möglichkeit, eine Validierung unseres Messverfahrens in Kooperation mit dem Fraunhofer WKI in Braunschweig durchzuführen (vgl. Kapitel II. 1.2).

Prof. Mädler vom IWT Bremen stellte freundlicherweise ein SMPS und das Know-how für die Benutzung desselben für die größenklassifizierende Messung der luftgetragenen Abriebpartikel zur Verfügung.

Ein Teil der REM-Analytik wurde an einem REM mit hochauflösendem EDX des Fachbereichs Geowissenschaften der Universität Bremen durchgeführt. Die Auswertung wurde zum großen Teil mit der Unterstützung von Petra Witte durchgeführt.

Gesammelter textiler Abrieb aus den Gebrauchssimulationen wurde für ökotoxikologische Testungen an den Projektpartner ÖKO weitergegeben. Der Silbergehalt der Abriebproben wurde vom Projektpartner BGR bestimmt. Die Daten zum Silbergehalt des Abriebs und zum Masseverlust der abgeriebenen Textilproben wurden an den Projektpartner ÖKO für die Lebenszyklusanalyse weitergegeben. Durch die Kooperation mit dem Projektpartner ÖKO war es dem BUI ebenfalls möglich, an dem Kolloquium des nanotoxcom-Graduiertenkollegs der Universität Bremen teilzunehmen und sich so über aktuelle Entwicklungen und Ergebnisse zu informieren.

Die Kaufentscheidungen für das NAS wurde dadurch erleichtert, dass uns freundlicherweise ein NAS vom Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. sowie ein Niederdruckimpaktor von Frau Dr. Ursula Fittschen von der Universität Hamburg zum Testen bereit gestellt wurden.

Ein Problem der Darstellung von Nanopartikeln auf Textilfasern mittels Elektronen-Mikroskopie ist die Aufladung der Textilfasern während des Abbildungsprozesses, die zu Bewegungen der Fasern führt und so ein korrektes Abbilden unmöglich macht. Um diesem Effekt zu begegnen werden die Textilien mit einem leitenden Material beschichtet (in unserem Fall mit Gold). Diese Beschichtung verhindert wiederum eine morphologische Darstellung der Nanopartikel, da diese überdeckt werden. Auf dem 3. Clustertreffen NanoCare / NanoNature am 14.01.2013 - 15.01.2013 in Frankfurt ergab sich die Möglichkeit der Kooperation mit der AG „Dünne Schichten und Physik der Nanostrukturen“ der Universität Bielefeld. Hier ist ein Helium-Ionen-Mikroskop vorhanden, mit dem Aufladungsprobleme und somit die Notwendigkeit der Beschichtung der textilen Probe entfallen. In ersten Aufnahmen der textilen Fasern mit dem Helium-Ionen-Mikroskop konnten nanoskalige Partikel auf den Fasern dargestellt werden. Ein weiteres gemeinsames Projekt ist derzeit in Planung.

II. Eingehende Darstellung

1 Erzielte Ergebnisse

Wie bereits in Kapitel I. 1 ersichtlich, gliederte sich das Arbeitsprogramm des BUI in 3 wesentliche Aspekte:

- (a) die Entwicklung und Evaluierung eines geeigneten Messaufbaus und der Probenahmetechnik
- (b) die Gebrauchssimulation ausgerüsteter Textilien und die Erfassung und Charakterisierung von freigesetzten Partikeln und Abrieb in die Luft und den Staub
- (c) Generierung von Daten zur Quantifizierung des Abriebs und Weitergabe an den Projektpartner für die Lebenszyklusanalyse

1.1 Messaufbau und Probenahmetechnik

1.1.1 Prüfkammer und Messaufbau zur Gebrauchssimulation

Im Projektverlauf wurde ein geeigneter Messaufbau für die Gebrauchssimulation ausgerüsteter Textilien und die Messung der Freisetzung von Partikeln entwickelt und optimiert. Nach umfangreichen Test und Vorversuchen wurden Messgeräte ausgewählt, die eine möglichst umfassende Charakterisierung der Partikelemission gewährleisten.

Für die Abriebuntersuchungen wurde ein Martindale-Prüfgerät (Martindale 2000 Abrasion-Tester, Fa. Karl Schröder KG) eingesetzt, welches von dem Projektpartner HI für den Projektzeitraum zur Verfügung gestellt wurde. Das Martindale-Verfahren ist ein standardisiertes Verfahren, um die Scheuerbeständigkeit von Textilien zu bestimmen. Dabei wird das zu untersuchende Textil gemäß *DIN EN ISO 12947-1* bei einem vorgegebenen Arbeitsdruck gegen ein standardisiertes Wollgewebe gerieben. Die Führungsplatte des Geräts wird dabei durch 3 exzentrisch gelagerte Antriebstopfen so bewegt, dass das Textil in Form einer Lissajous-Figur abgerieben wird [15].

Um den Abriebprozess ohne Artefakte durch den natürlichen Partikelhintergrund darstellen zu können, mussten die Abriebversuche in einer partikelfreien Umgebung erfolgen (z. B. [16]). Vom BUI wurde daher ein entsprechender Versuchsaufbau entwickelt. Dieser Versuchsaufbau besteht aus einer selbstgebauten Glasprüfkammer (ca. 165 Liter), welche die Betriebseinheit der Martindale einhaust (Abb. 1) Für die Kammer wurden passende Glasplatten mit UV-härtendem Kleber verklebt. Die Stoßkanten wurden zusätzlich mit Alu-Klebeband (*Tesa*) sowie die Ecken mit nicht emittierender Knetmasse abgedichtet. Die Übergänge von Kammer zu Kammerdeckel wurden mit *Tesa-Moll* realisiert. Das Volumen der Prüfkammer wurde niedrig angesetzt, um eine möglichst hohe Konzentration der emittierten Partikel zu erreichen. Die Kammer ist mit einem Zuluft- und Abluftsystem ausgestattet.

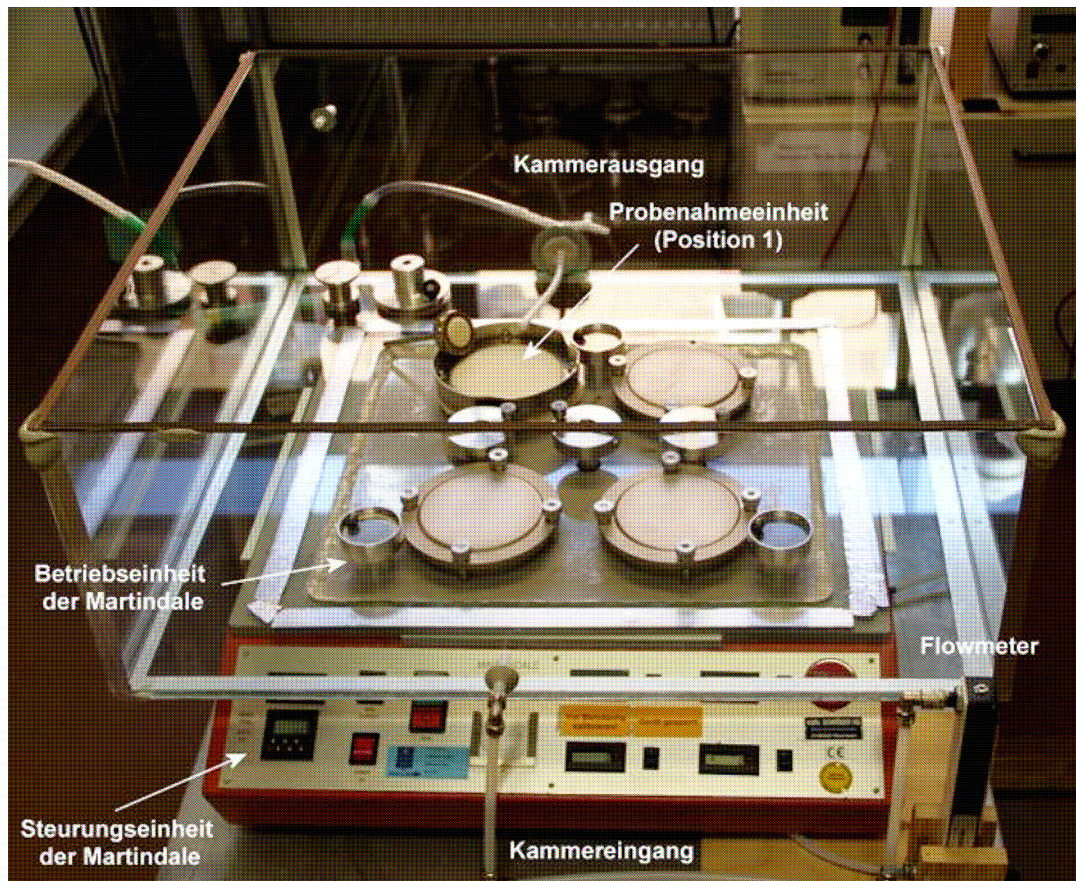


Abb. 1: Einhausung der Martindale in eine Prüfkammer (hier geöffnet)

Durch eine Vortrocknung der angesaugten Raumluft mittels Kieselgelfiltration und einem vorgeschalteten Feinpartikelfilter konnten die Hintergrundkonzentrationen innerhalb der Kammer auf 0 Partikel pro Kubikzentimeter reduziert werden (nachgewiesen für einen Größenbereich von 20 nm bis 1 μm , vgl. Abb. 12 a). In den Aufbau ist eine Kompressor-einheit integriert, um einen kontinuierlichen Fluss in der Zuluftleitung zu gewährleisten. Zur Regelung des Flusses wurde am Kammereingang ein Flowmeter angebracht. Bei der Wahl der Kammerflussrate wurden der Fluss der abnehmenden Geräte und die Dichtigkeit der Kammer berücksichtigt. Durch einen leichten Überdruck in der Kammer wurde das Eindringen von Partikeln verhindert. Um von außerhalb in der Kammer arbeiten zu können, befinden sich im abnehmbaren Kammerdeckel Eingriffe aus Nitril-Handschuhen. Diese Eingriffe wurden ebenfalls mit Alu-Klebeband abgedichtet. Um die Dichtigkeit der Prüfkammer zu erhöhen, wurden die Eingriffe vor Versuchsbeginn mit einer weiteren Glasplatte abgedeckt, diese abgedichtet und beschwert.

Arbeitstäglich wurde die Dichtigkeit der Prüfkammer überprüft. Da die Dichtigkeit der Kammer sehr konstant war, wurde die Überprüfung im zweiten Teil des Projekts arbeitswöchentlich vorgenommen. Dazu wurden alle Öffnungen der Kammer mit Parafilm abgedichtet und das Endvolumen nach einer bestimmten Testzeit auf dem Gaszähler abgelesen. Die Dichtigkeit berechnet sich wie folgt:

$$\text{Dichtigkeit [\%]} = \frac{\text{Vol}_{\text{Ende}} - \text{Vol}_{\text{Start}}}{\text{Flow}_{\text{Kammer}} [\text{L} \cdot \text{min}^{-1}] \cdot \text{Testzeit} [\text{min}]} \cdot 100$$

Für die Abriebversuche wurde die Martindale-Prüfmaschine im Scheuermodus betrieben. Für die Versuche wurde nur Position 1 des Martindale-Prüftisches genutzt. Hierfür wurde die Betriebseinheit modifiziert. Um das Probenvolumen zu begrenzen, wurde ein möglichst dicht abschließender Metallring auf dem unteren Probenhalter angebracht. Die Probenahme erfolgte direkt aus dem Metallring über eine Schlauchverbindung zum Kammerausgang (Abb. 2). Das Versuchs-Setup zeigt Abb. 3.

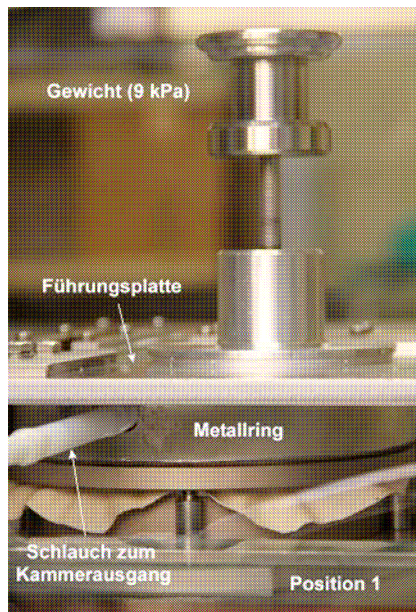


Abb. 2: Metallring, der das Luftprobenvolumen über der Abriebposition 1 begrenzt

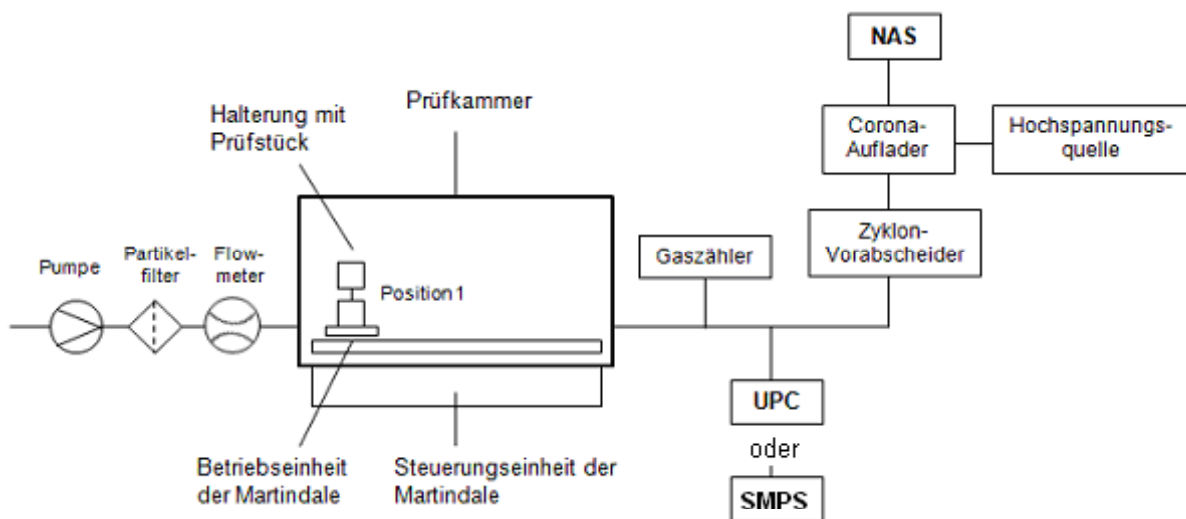


Abb. 3: Für die Abriebversuche genutzter Versuchsaufbau

Zur Vorbereitung der Abriebversuche wurden alle Glasinnenwände, der Prüftisch und das Martindale-Zubehör innerhalb der Kammer mit einem feuchten Microfasertuch gesäubert und mit Präzisionswischtüchern (Kimwipes) nachgewischt. Abweichend von der Norm *DIN EN ISO 12947-1* wurden in den Untersuchungen zwei Textilien gleicher Art gegeneinander gerieben um den Eintrag von Fremdpartikeln aus dem Standardgewebe zu verhindern. Für jeden Versuch wurden aus dem Textil zwei kreisförmige Proben mit einem Durchmesser von

mindestens 140 mm und 38 mm ausgeschnitten. Die größere Textilprobe (Abriebfläche $\approx 76,7 \text{ cm}^2$) wurde mit dem Einspann- und Metallring über einer gewebten Filzunterlage in den Probenhaltereinsatz des Prüftisches eingespannt. Auf den Prüfstempel (Abriebfläche $\approx 8,6 \text{ cm}^2$) wurde die kleinere Textilprobe und dahinter ein Schaumstoffplättchen gelegt und mit dem Probenhalter-Einsatz fest verschraubt. Nach Einbau aller benötigten Martindale-Teile in die Kammer, wurde der Kammerdeckel aufgesetzt und abgedichtet. Anschließend wurde die Kammer gespült, bis die Partikelkonzentration auf $0 - 1 \text{ Partikel/cm}^3$ im Größenbereich von 20 bis 1000 nm gesunken war.

1.1.2 Messgeräte zur Erfassung und Charakterisierung des Abriebs

Je nach Versuchsziel und Fragestellung wurden unterschiedliche Messgeräte oder Messgerätekombinationen eingesetzt. Einen Überblick über die Geräte und deren relevanten Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten gibt Tab. 1. Hierbei wird der von Kuhlbusch et al. [16] vorgeschlagenen Unterteilung in Geräte, die zeitaufgelöst bzw. zeitintegriert und/ oder nach der Größe auflösend bzw. nach der Größe integriert messen, gefolgt.

Tab. 1: Überblick über die eingesetzten Messgeräte

Messgerät	Eigenschaft	Einsatzzweck
P-Track UPC, Modell 8525, Fa. TSI	zeitaufgelöst, größen-integriert Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration [N/cm ³] im Größenbereich von 20 – 1000 nm mit einer hohen zeitlichen Auflösung (1 Messpunkt/s)	Darstellung der Kinetik der Abriebprozesse mit einer hohen zeitlichen Auflösung und Bestimmung der emittierten, luftgetragenen Gesamtpartikelzahl (20 – 1000 nm) über den Versuchszeitraum Gewährleistung der Partikelfreiheit der Prüfkammer vor Versuchsbeginn
SMPS, Modell 3936, Fa. TSI	zeitintegriert, größen-aufgelöst Messung der Größenklassenverteilung luftgetragener Partikel im Größenbereich zwischen 7 und 300 nm in 103 Größenklassen mit einer geringen zeitlichen Auflösung ($\Delta t = 135 \text{ s}$)	Darstellung der Größenklassenverteilung der luftgetragenen Abriebpartikel über den Versuchszeitraum Qualitative Bestimmung der Partikelanzahlkonzentrationen für vergleichende Messungen Darstellung der Kinetik der Abriebprozesse mit einer niedrigen zeitlichen Auflösung für vergleichende Messungen
NAS in Kombination mit REM/EDX- Analyse	zeitintegriert, größen-aufgelöst	Qualitative Darstellung der Morphologie und enthaltenen Elemente der Abriebpartikel, Versuch einer quantitativen Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration

Ultrafine Particle Counter (UPC)

Mit dem P-Trak Ultrafine Particle Counter (UPC, Modell 8525, Fa. TSI) erfolgte die Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration [N/cm^3] mit einem Messintervall von 1 s. Laut Herstellerangaben sind mit dem eingesetzten UPC Partikel im Größenmessbereich zwischen 20 nm – 1 μm messbar. Die Anzahlkonzentrationen, die mit dem P-Trak erfasst werden können, bewegen sich zwischen 0 P/cm^3 und $5 \cdot 10^5 \text{ P}/\text{cm}^3$. Unter der Verwendung eines CPCs (Condensation Particle Counter) misst der tragbare P-Trak 8525 in Echtzeit die generierten Partikel. Der Probenvolumenstrom beträgt 0,8 L/min.

Der P-Track wurde auch eingesetzt, um die Partikelanzahlkonzentration vor Versuchsbeginn zu überwachen.

Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)

Die Messung der Partikelgrößenverteilung der luftgetragenen Partikel wurde mit dem Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS, Modell 3936, Fa. TSI) durchgeführt. Mit diesem SMPS-Modell wird ein Größenbereich von 7 nm bis 300 nm unterteilt in 103 Größenklassen erfasst. Ein Scan des gesamten Größenbereichs dauert 120 s, wonach das Gerät 15 s benötigt, um die Spannung wieder herunterzufahren. Somit ergibt sich ein Messintervall von 135 s. Der SMPS besteht aus mehreren Gerätekomponenten und kombiniert Partikelgrößenbestimmung per Electrostatic-Classifer (EC, Modell 3080, Fa. TSI) und Partikelzählung der jeweiligen Größenklasse mittels zugeschalteten CPC (Modell 3010, Fa. TSI). Grobe und außerhalb des Messbereichs liegende Partikel werden bereits vor dem EC mit einem Vorimpaktor abgeschieden.

Nano-Aerosol-Sampler im Kombination mit Raster-Elektronenmikroskopischer Analyse und Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (NAS mit REM/EDX-Analyse)

Mit Hilfe des Nanometer Aerosol Samplers (NAS, Modell 3089, Fa. TSI), einem elektrostatischen Präzipitator, wurden Partikel auf Silicium-Probenträgern (Fa. Plano) gesammelt. Die Silicium-Probenträgern wurden mit leitendem Kupferklebeband (Fa. 3M) auf der Elektrode des NAS aufgebracht. An dem Aerosoleinlass des Partikelsammelgeräts befinden sich ein Corona-Auflader (Eigenbau der IUTA) mit einer externen Hochspannungsquelle (Fa. FuG Elektronik), um die Sammeleffizienz zu erhöhen. Die Hochspannungsquelle wurde bei einer Spannung von +4,5 kV betrieben. Vor dem Corona-Auflader wurde ein Zyklon zur Vorabscheidung von Partikeln $> 1 \mu\text{m}$ angeschlossen. Es wurden ein Volumenstrom von 2,5 L/min und eine Abscheidespannung der Elektrode von -10 kV eingestellt. Für die rasterelektronenmikroskopische Analyse wurden die Silicium-Probenträger auf Aluminium-Stiftprobenteller (Fa. Plano) überführt. Die mittels NAS gesammelten Proben des Abrieaaerosols wurden mithilfe einer Kombination von Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) analysiert. Die Proben wurden an einem hochauflösenden REM des Typs Zeiss Gemini der Universität Bremen (FB Geowissenschaften) mit EDX-Detektor (Bruker) ausgewertet. Die mit den Silicium-Sammelträgern bestückten Stiftprobenteller wurden direkt, ohne weiteren Präparationsschritt, in das REM eingeschleust. Zur Abbildung der Proben wurden sowohl der Sekundärelektronen-Detektor als auch der Rückstreu-Detektor eingesetzt.

1.1.3 Weitere Methoden zur Charakterisierung und Quantifizierung des Abriebs

Für eine weitere Charakterisierung und eine Quantifizierung des Abriebs insbesondere auch im Hinblick auf die Datenerzeugung für die Lebenszyklusanalyse wurden Methoden zur Bestimmung des Silbergehalts und des Masseverlusts der abgeriebenen Textilien eingesetzt. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Methoden und deren Eigenschaften.

Tab. 2: Überblick über weitere eingesetzte Methoden zur Charakterisierung und Quantifizierung des Abriebs

Methode	Eigenschaft	Einsatzzweck
Silbergehaltsbestimmung des Abriebs	zeitintegriert, größenintegriert Sammlung des Abriebs bzw. Liegestaubs in einer Waschflasche mit H ₂ O bidest. und Analyse des Silbergehalts mittels AAS (Projektpartner BGR)	Bestimmung des Gesamtsilbergehalts im luftgetragenen Abrieb und im groben Abrieb/ Liegestaub
Bestimmung des Masseverlusts	zeitintegriert, größenintegriert Wägung des Textils vor und nach Abrieb, Differenzbildung Variante 1: Das Textil wird vor und nach Abrieb bei 105°C bis zur Massekonstanz getrocknet und anschließend gewogen. Variante 2: Das Textil wird vor und nach Abrieb über 24 h bei 20°C und 63% r.F. equilibriert und anschließend gewogen.	Bestimmung des Masseverlusts des Textils durch den Abriebprozess
Staubkontaktprobenahme des groben Abriebs	Probenahme mit einem Stiftprobenteller mit Leit-Tab mit einer haftenden Oberfläche vom groben auf Textil verbliebenen Abrieb, anschließende Analyse mit REM/EDX	qualitative Charakterisierung des groben Abriebs bezüglich des Silber-Vorkommens

Bestimmung des Masseverlusts der abgeriebenen Textilien

Zur Massebestimmung wurden zwei verschiedene Möglichkeiten getestet. In der ersten Variante wurde das Textil vor und nach dem Versuch bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (ca. 2 Std.). Aus der Differenz wurde der Masseverlust bestimmt. Da allerdings auch nach Rücksprache mit dem Projektpartner HI ein Einfluss der Trocknungstemperatur auf die Stabilität des Textils nicht auszuschließen ist, wurde in der zweiten Variante eine

Alternative getestet. Hierbei wurde das Prüftextil vor dem Wiegen über 24 Std. in einem Exsikkator bei 63 % Luftfeuchtigkeit und 20°C equilibriert.

Bei Einsatz der zweiten Bestimmungsmethode wurden teilweise Massedifferenzen ermittelt, die im negativen Bereich liegen und es wurde auch kein deutlich höherer Masseverlust für die normalerweise hoch emittierenden Textilien beobachtet. Offensichtlich ist bei dieser Methode die Mess-Unsicherheit zu groß, als dass der sehr geringe Masseverlust dargestellt werden kann.

Bestimmung des Silbergehalts im Abrieb

Um den Abrieb aus den Martindale-Versuchen zu sammeln und der Analyse bezüglich des Silbergehalts zugänglich zu machen, wurde an den herkömmlichen Versuchsaufbau eine Waschflasche, die mit H₂O bidest. befüllt ist, angeschlossen. Diese wurde vom Kammerluftstrom durchspült, so dass die feinen, luftgetragenen Partikel in Suspension gelangen. Mit einer Erweiterung dieser Methode wurde auch der gröbere Liegestaub, der am Textil und an Teilen der Martindale haftet, gesammelt. Dieser wurde aktiv mit einer Pumpe, die hinter der Waschflasche angebracht war, angesaugt. Bei diesem Sammelschritt kann der Reinraumcharakter der Kammer nicht erhalten werden, da hierzu größere Umbaumaßnahmen erforderlich sind. Der feine, luftgetragene Abrieb und der grobe Abrieb wurden getrennt gesammelt.

Die Analyse der Proben auf den Silbergehalt wurde vom Projektpartner BGR mittels Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS) durchgeführt.

1.2 Methodvalidierung

Ein Schwerpunkt im Arbeitspaket 2.2.1 (Erfassung der Exposition – Luft, Staub, Abrieb) war die Validierung der entwickelten Messmethode. Hierzu wurde Kontakt zum Fraunhofer WKI aufgenommen und dort vergleichende Messungen mit der Methode des Fraunhofer WKI durchgeführt.

Für die Messungen wurde in einer Prüfkammer (1.000 L) ein Aerosol mit einer definierten Konzentration an Titandioxid-Nanopartikeln (TiO₂-NP) (Fa. Sigma-Aldrich, Primärpartikelgröße ~21 nm) erzeugt. Der Kammerfluss betrug 16,66 L/min. Als Referenzmaterial wurden TiO₂-NP ausgewählt, da die Generierung eines stabilen Aerosols für Ag-NP noch nicht etabliert war und TiO₂ unter dem REM einen ähnlich guten Kontrast im Rückstreumodus (BS-Detektor) aufweist. Entsprechend der geplanten Messstrategie für die Abriebprüfungen wurden der Nanometer Aerosol Sampler (NAS) und der Ultrafine Particle Counter (UPC) an die Kammer angeschlossen. Die Versuche wurden jeweils mit einer niedrigeren Konzentration von ca. 2000 - 3000 Partikeln pro cm³ und mit einer höheren Konzentration von ca. 10.000 Partikeln pro cm³ durchgeführt. Zur Überwachung der Aerosolkonzentration wurde parallel zu den Messgeräten des BUI ein Fast Mobility Particle Sizer (FMPS, TSI Model 3091) des WKI angeschlossen. Dieser erfasst Aerosolpartikel im Größenbereich von 5,6 bis 560 nm mit einer Auflösung von 16 Kanälen. Der Gerätefluss des FMPS betrug 12 L/min.

Für die niedrige Konzentration von ca. 2.000-3.000 P/cm³ erfolgte je ein Versuchsdurchlauf mit 15 min., 30 min. und 60 min. Messzeit. Für die hohe Konzentration von ca. 10.000 P/cm³ wurden zur Überprüfung der Wiederholbarkeit der Messungen drei Versuche mit 15 min. Messzeit durchgeführt. Um zu untersuchen, inwieweit der Einsatz des Corona-Aufladers einen Einfluss auf die Abscheideeffizienz und die mittels REM bestimmte Partikelgrößenverteilung hat, wurden die Versuche mit 15 min. Sammelzeit jeweils für die niedrige

und hohe Konzentration analog ohne Corona-Auflader durchgeführt. Der NAS wurde für jeden Versuch mit einem Silizium-Sammelträger bestückt.

Die Sammelträger wurden am REM (Zeiss Gemini) der Universität Bremen ausgewertet, mit dem auch die Untersuchung der Abriebproben erfolgte. Zur Übersichtsanalyse wurden zunächst für jede Probe 5 Bildfelder bei 5.000x Vergrößerung aufgenommen (SE-Detektor). Zur Ermittlung der Partikelgrößenverteilung wurden jeweils 1 Bildfeld bei 10.000x und 5 Bildfelder bei 50.000x Vergrößerung ausgewertet (BS-/SE-Detektor). Die Abmessung der Agglomerate und Primärpartikel erfolgte bei 100.000x Vergrößerung im gleichen Bildfeld. Für jeden der abgemessenen Partikel wurde bei 100.000x Vergrößerung eine EDX-Analyse durchgeführt.

In Abb. 4 und 5 sind die Partikelgrößenverteilungen für die verschiedenen Messungen bei niedriger und hoher TiO_2 -Konzentration dargestellt. Dazu wurden Länge und Breite der gesammelten Partikel bestimmt und hieraus die durchschnittlichen Partikelgrößen ermittelt. Zwar waren unter dem REM auch Einzelpartikel zu erkennen, jedoch wurden mit der Auswertungsmethode fast ausschließlich Agglomerate nachgewiesen.

Die Auswertung der Versuche an der Prüfkammer des Fraunhofer WKI zeigen für die niedrige TiO_2 -Konzentration, dass beim Einsatz des Corona-Aufladers die Gesamtpartikelzahlen ca. 2mal so hoch liegen wie beim entsprechenden Versuch ohne Auflader. Ohne Einsatz des Aufladers ist eine Tendenz zu größeren Partikeldurchmessern festzustellen. Der Anstieg der Gesamtpartikelzahlen mit zunehmender Messzeit verläuft unterproportional. Die ermittelten durchschnittlichen Partikelgrößen umfassen bei niedriger Konzentration 50 nm bis 700 nm. Durchschnittliche Partikelgrößen von 200-300 nm sind für die Versuche mit Auflader am häufigsten vertreten. Vergleicht man die Ergebnisse der Versuche mit und ohne Auflader bei 15 min. Messzeit und hoher TiO_2 -Konzentration, so beträgt das Verhältnis der Gesamtpartikelzahlen ebenfalls ca. 2:1, wenn die 2. und 3. Messung mit Auflader berücksichtigt werden. Für die 1. Messung trifft dies bei gleich gewählten Parametern nicht zu. Hier wurden ähnlich niedrige Gesamtpartikelzahlen ermittelt wie beim Versuch ohne Auflader, was auf Aerosolschwankungen nach Umstellung von der niedrigen auf die hohe Konzentration zurückzuführen ist. Auch hier ist ohne Auflader eine Tendenz zu größeren Partikeln zu erkennen. Die 2. und 3. Messung zeigen im Vergleich eine breite Streuung bei der Größenverteilung, jedoch eine gute Reproduzierbarkeit bezüglich der Gesamtpartikelzahlen. Die durchschnittlichen Partikelgrößen reichen bei der hohen Konzentration von 50 nm bis 900 nm. Die Größenklasse 100-200 nm ist für alle Messungen mit hoher Konzentration am häufigsten vertreten. Mit Ausnahme der 1. Messung liegen die Gesamtpartikelzahlen der Versuche bei 15 min. Messzeit und hoher Konzentration ca. 3mal so hoch wie bei den vergleichbaren Versuchen mit niedriger Konzentration.

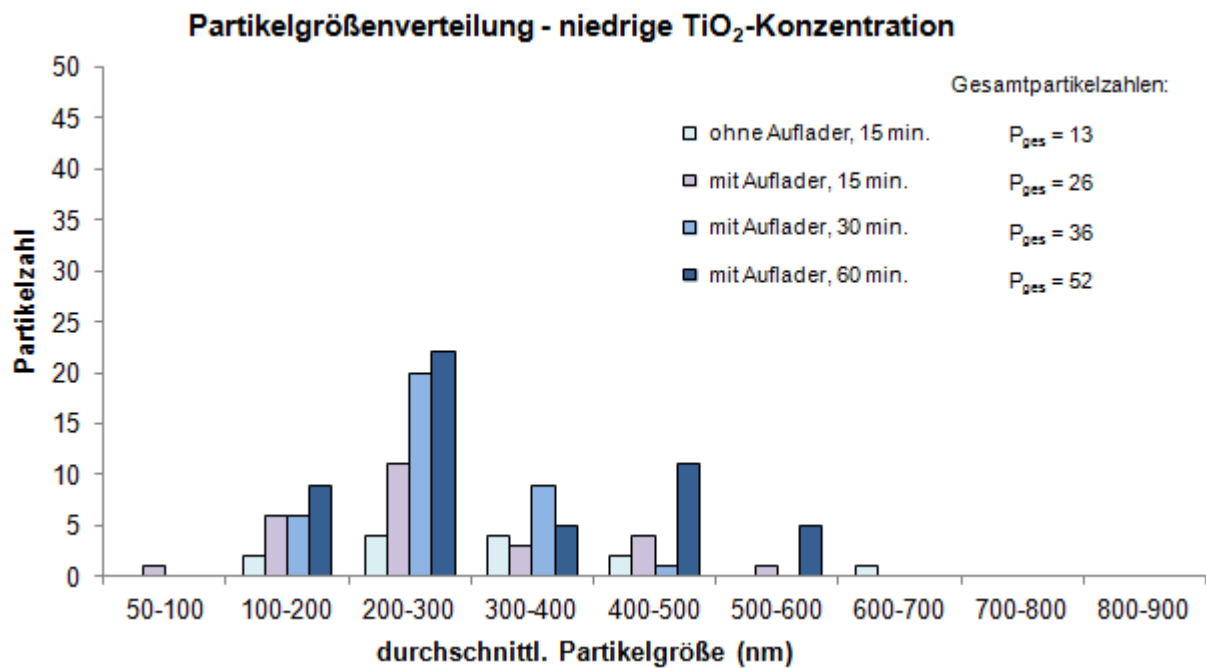


Abb. 4: Größenverteilung der TiO₂-Partikel bei niedriger Konzentration. Untersucht wurden die Abscheideeffizienz und die Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit von Messaufbau und Messzeit. Rechts dargestellt sind die jeweils zugehörigen Gesamtpartikelzahlen. Für jede Probe wurden jeweils 6 Bildfelder ausgewertet.

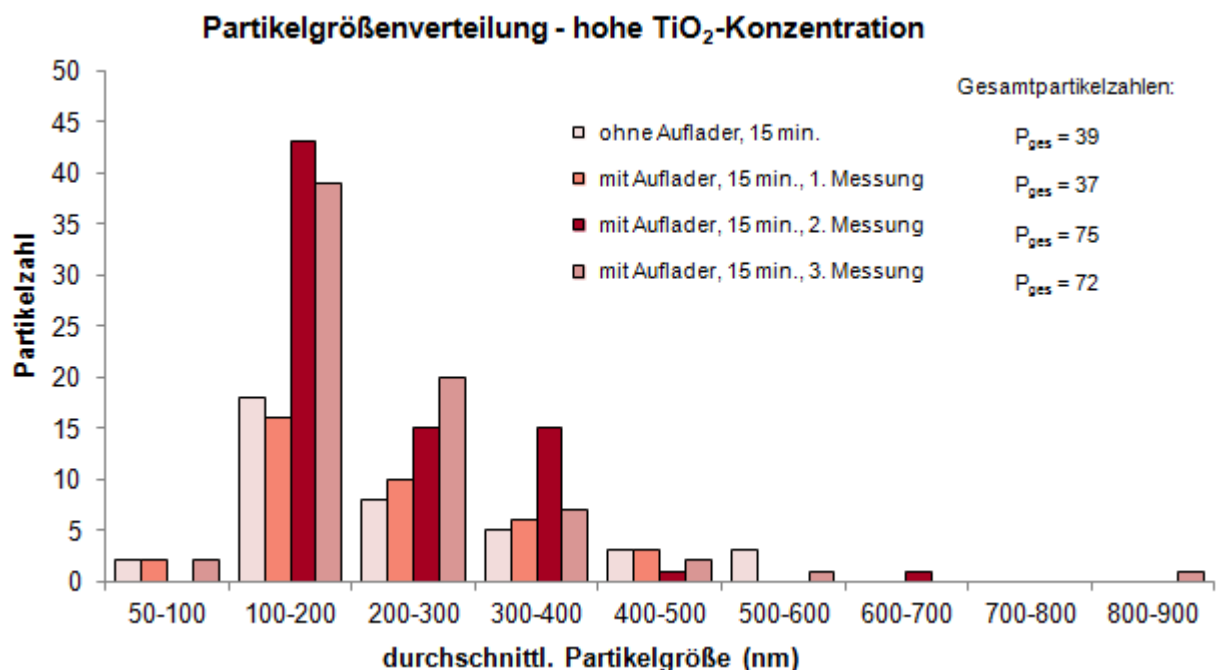


Abb. 5: Größenverteilung der TiO₂-Partikel bei hoher Konzentration. Untersucht wurden die Abscheideeffizienz und Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit vom Messaufbau und die Reproduzierbarkeit der Messungen. Rechts dargestellt sind die jeweils zugehörigen Gesamtpartikelzahlen. Für jede Probe wurden jeweils 6 Bildfelder ausgewertet.

Die Auswertung ergab eine prinzipielle Eignung des Versuchsaufbaus zur Erfassung von luftgetragenen Nanopartikeln. Bei der Auswertung war eine deutliche Differenzierung zwischen Versuchen mit variierender Versuchsdauer und Konzentration möglich. Auf den Trägern konnten mit der zuvor festgelegten Auswertemethode sowohl einzelne Nanopartikel als auch Agglomerate gefunden und deren Zusammensetzung eindeutig bestimmt werden. Exemplarisch sind die Abmessungen eines Agglomerats mit erkennbaren Primärpartikeln sowie ein EDX-Spektrum dargestellt (Abb. 6 und 7).

Es scheint eine Limitierung der Methode in Hinsicht auf die Darstellung der Partikelgrößenverteilung zu bestehen. Abb. 8 und Abb. 9 zeigen die mit dem FMPS 3091 des Fraunhofer WKI aufgenommene Partikelgrößenverteilung bei niedriger und hoher TiO_2 -Konzentration in der Prüfkammer. Vergleicht man diese mit den Partikelgrößenverteilungen, die mit der Auswertung über das REM ermittelt wurden, so fällt hier (FMPS 3091) eine wesentlich höhere Konzentration von Partikeln in einem niedrigen Größenbereich (Primärpartikelgröße) auf. Entweder scheint die Wiederfindung der Partikel auf den Sammelträgern nicht größenunabhängig zu sein, oder es findet zwischen dem Zeitpunkt der direkten Messung mit dem FMPS 3091 und der Auswertung der gesammelten Partikel auf den Sammelträgern eine Agglomeration der Primärpartikeln statt. Eine solche Agglomeration wäre sowohl beim Sammelprozess selber als auch zu einem späteren Zeitpunkt auf den Sammelträgern vorstellbar. Für einen Agglomerationsprozess spricht, dass die mit dem FMPS aufgenommene Partikelgrößenverteilung der niedrigen Konzentration eine vergleichsweise stärkere Fraktion der Partikel im kleinen Größenbereich aufweist als die bei hoher Konzentration aufgenommene.

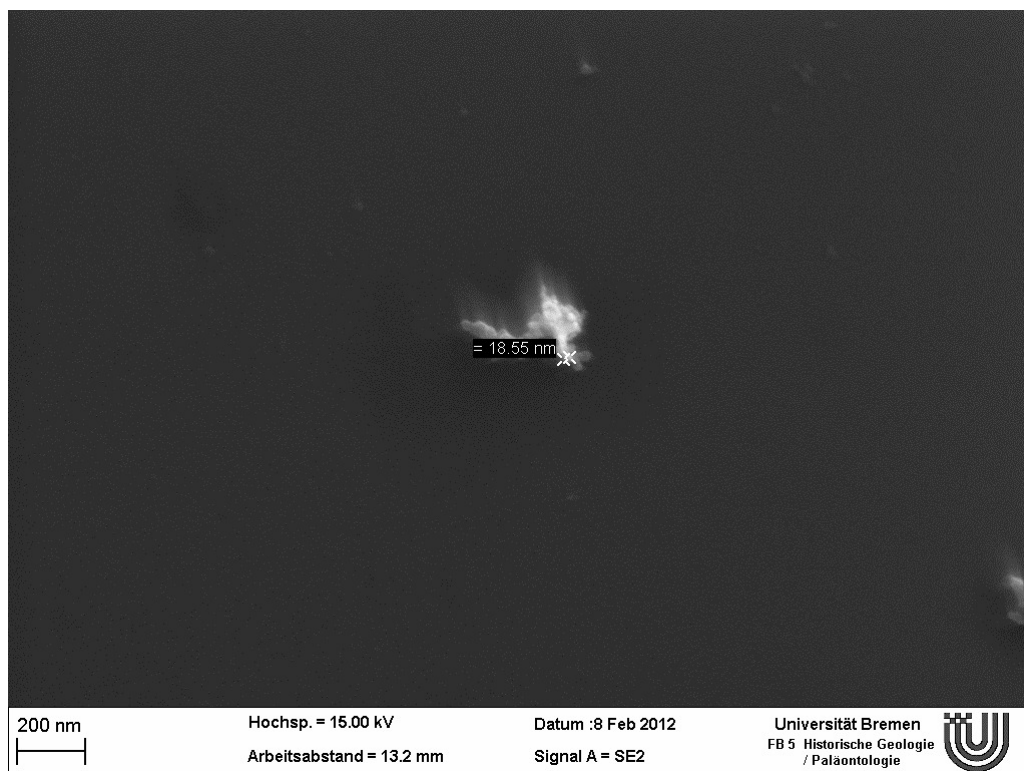


Abb. 6: Agglomerat mit erkennbaren Primärpartikeln (100.000x)

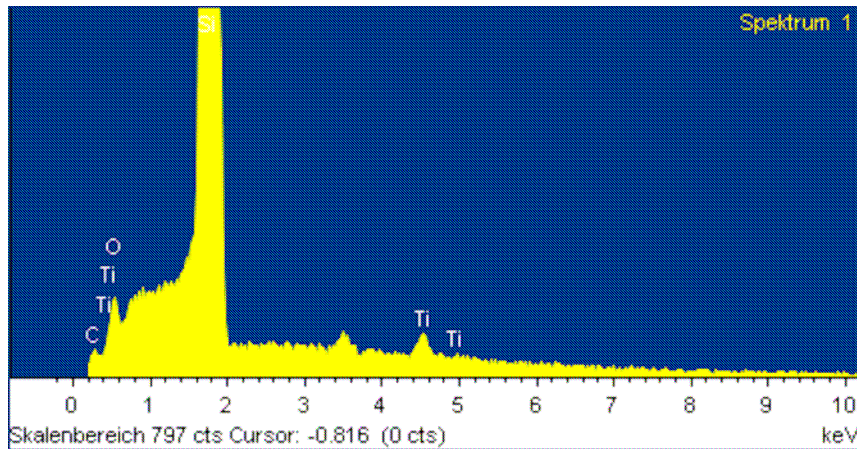


Abb. 7: exemplarisches EDX-Spektrum (100.000x), das eindeutig TiO₂-Partikeln zugeordnet werden kann

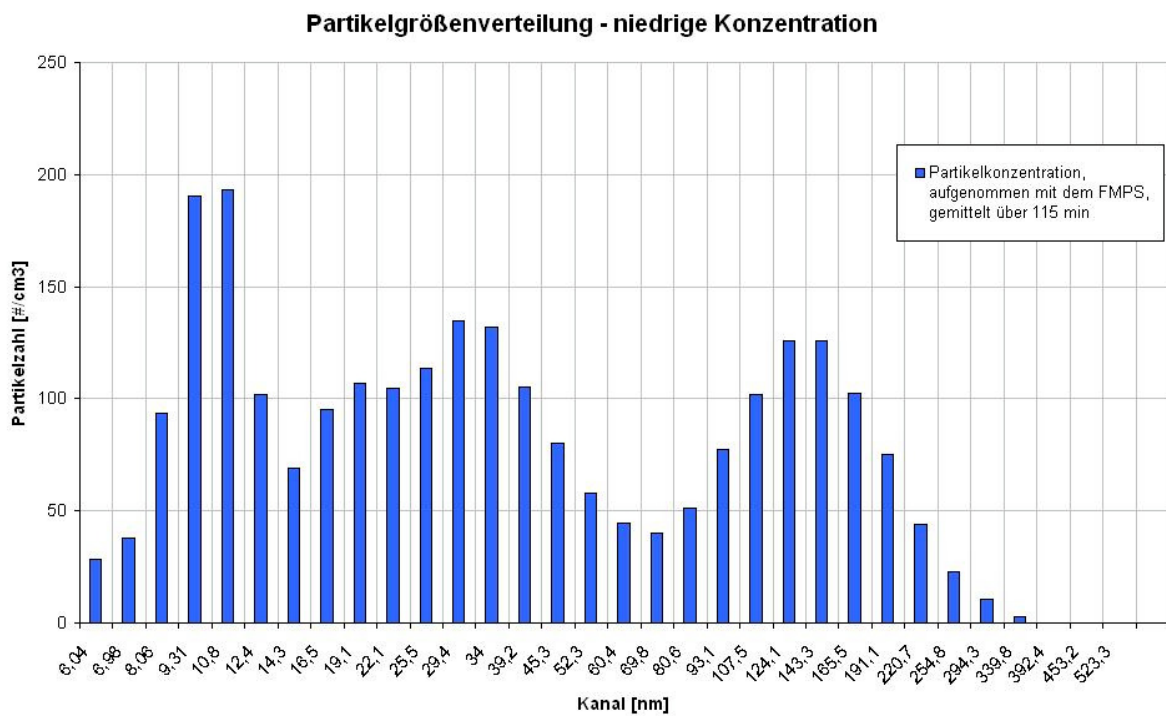


Abb. 8: Partikelgrößenverteilung gemessen mit dem FMPS 3091, niedrige TiO₂-Konzentration in der Prüfkammer

Partikelgrößenverteilung - hohe Konzentration

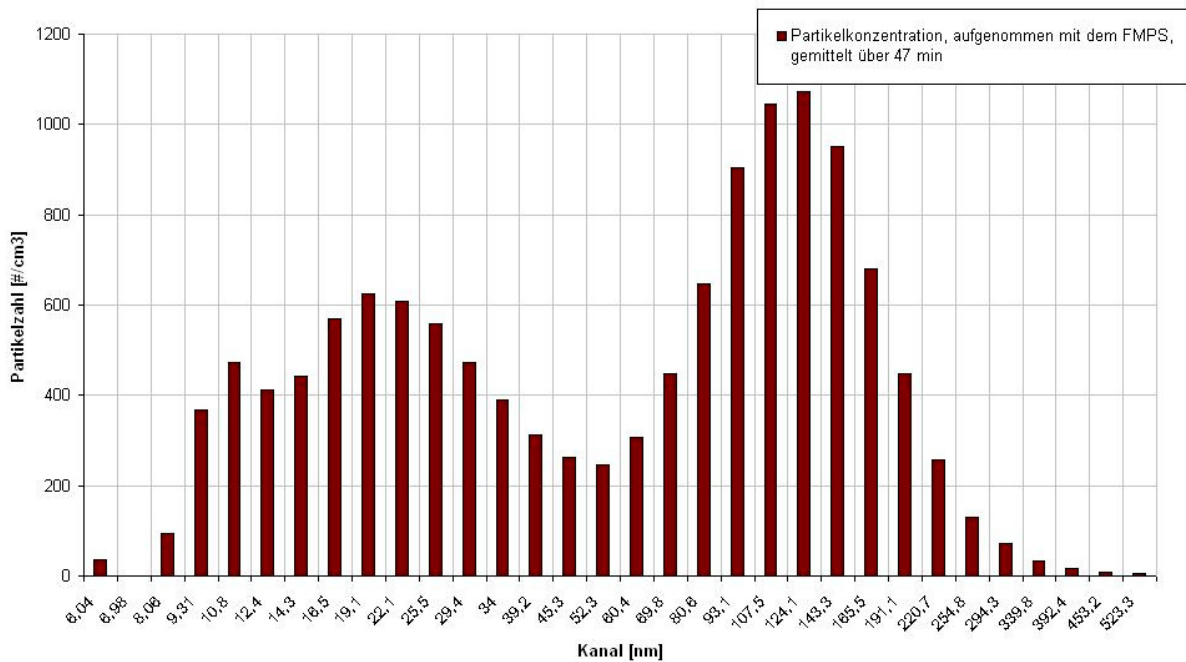


Abb. 9: Partikelgrößenverteilung gemessen mit dem FMPS 3091, hohe TiO₂-Konzentration in der Prüfkammer

Abb. 10 und 11 zeigen im Vergleich für je einen Versuch bei niedriger (ca. 2.000-3.000 P/cm³) und hoher TiO₂-Konzentration (ca. 10.000 P/cm³) die mit dem FMPS 3091 und UPC P-Trak aufgezeichneten Partikelanzahlkonzentrationen. Die Kurvenverläufe stimmen in beiden Fällen in ihrer zeitlichen Abhängigkeit gut überein. Die mit dem FMPS 3091 gemessenen Partikelkonzentrationen liegen sowohl für die niedrige als auch für die hohe Konzentration etwa um den Faktor 1,2 höher. Diese Abweichungen sind durch die abweichenden Messbereiche von FMPS 3091 und UPC P-Trak zu erklären.

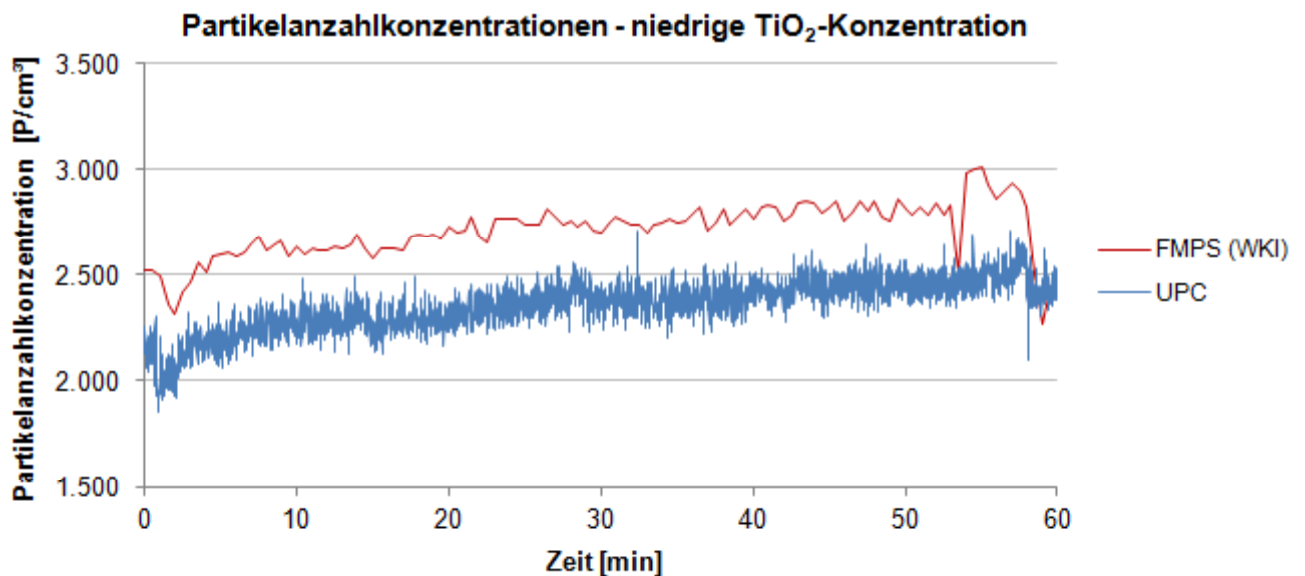


Abb. 10: Vergleich der Partikelanzahlkonzentrationen zwischen UPC P-Trak und FMPS 3091 – Messung bei niedriger Konzentration

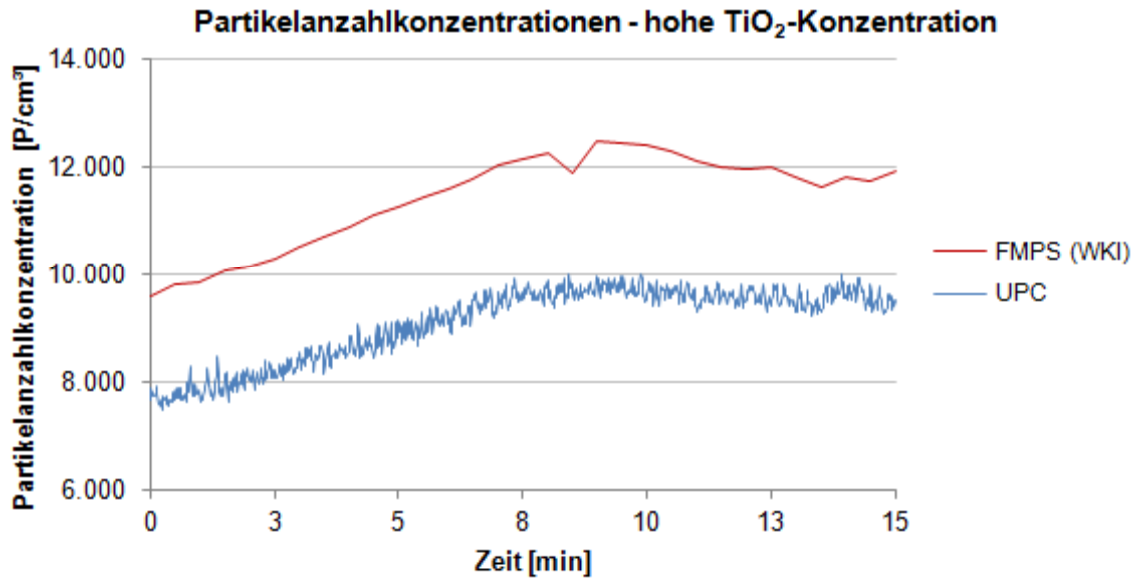


Abb. 11: Vergleich der Partikelanzahlkonzentrationen zwischen UPC P-Trak und FMPS 3091 – Messung bei hoher Konzentration

1.3 Gebrauchssimulation ausgerüsteter Textilien und Charakterisierung von freigesetzten Partikeln und Abrieb

1.3.1 Emissionskinetik

1.3.1.1 Voruntersuchung des Reißverhaltens an Textilproben vom Februar 2012

Zur Festlegung der Versuchszeit wurde im Vorfeld in Anlehnung an *DIN EN ISO 12947-1* der Grenzpunkt ermittelt, bei dem erste Fasern der Textilien reißen. Ein Reißen der Textilien ist zu verhindern, da dies zu einem drastischen Anstieg der Partikelzahlen und entsprechend zu einer Überlagerung der ultrafeinen Abriebpartikel führt. Zur Ermittlung des Grenzpunktes wurden die Proben in einem Vorversuch alle 100 Zyklen bei offener Kammer auf eine mögliche Zerstörung überprüft. Da Baumwolle (Gestrick) erfahrungsgemäß weniger reißfest ist als Polyester (Gewebe) wurde dieses Verfahren für alle Proben der Baumwolle dreifach und für die Polyester-Proben jeweils einfach durchgeführt. Sowohl bei der voll ausgerüsteten Baumwolle als auch bei der zugehörigen Blindbeschichtung nur mit Binder waren bereits nach 1.500 bis 2.100 Zyklen erste Zerstörungserscheinungen am Textil des Prüfstempels zu erkennen, die in allen Fällen vom Rand ausgingen (vgl. Tab. 3). Bei den gleichen Proben war mit zunehmender Versuchszeit eine Tendenz zur Faltenbildung auf dem unteren Probenteller zu beobachten. Alle übrigen Referenzmaterialien der Baumwolle und alle Polyester-Proben überstanden hingegen 5.000 Zyklen ohne sichtbare Zerstörung, daher wurde der Versuch an diesem Punkt beendet. Um ein vorzeitiges Reißen der Textilien während der Abriebversuche zu verhindern, wurde daher für alle Proben 1.250 Scheuertouren (25 min.) als Laufzeit der Martindale gewählt.

Tab. 3: Reißverhalten der Prüftextilien (02/2012)

Probe	Messung	Anzahl Zyklen	Beobachtungen
Baumwolle, unausgerüstet (02/2012)	1.	5000	keine Zerstörung sichtbar
	2.	5000	
	3.	5000	
Baumwolle, voll ausgerüstet (02/2012)	1.	1500	beginnende Zerstörung am Prüfstempel, teilweise Faltenbildung auf unterem Probensteller
	2.	1700	
	3.	1900	
Baumwolle, nur Binder iSys MTX (02/2012)	1.	1800	keine Zerstörung sichtbar
	2.	2100	
	3.	1500	
Baumwolle, nur AgPure (250 ppm) (02/2012)	1.	5000	keine Zerstörung sichtbar
	2.	5000	
	3.	5000	
Polyester, unausgerüstet (02/2012)	1.	5000	keine Zerstörung sichtbar
Polyester, voll ausgerüstet (02/2012)	1.	5000	
Polyester, nur Binder iSys MTX (02/2012)	1.	5000	
Polyester, nur AgPure (250 ppm) (02/2012)	1.	5000	

1.3.1.2 Verlauf der Partikelanzahlkonzentrationen

Der Verlauf der Partikelanzahlkonzentrationen wurde vergleichend in einer Versuchsreihe mit dem UPC P-Trak (Größenbereich 20 – 1000 nm) in einer hohen zeitliche Auflösung und Textilien vom Februar 2012 dargestellt und in einer weiteren in einer niedrigen zeitlichen Auflösung und Textilien vom November 2012, Februar 2013 bzw. Mai 2013 mit dem SMPS 3936. Mit dem UPC P-Trak wurden vor jedem Abriebversuch sowohl die Partikelkonzentration des Kammerhintergrunds bei ausgeschalteter Martindale über 25 min gemessen als auch eine Blindmessung bei sich bewogender Martindale aber ohne Reibung der Textilien aneinander über 25 min vorgenommen. Die für den Kammerhintergrund, Blindwert und Abrieb gemessenen Partikelanzahlkonzentrationen in Abhängigkeit von der Abriebzeit sind in Abb. 12 a)-c) exemplarisch an einer Messung der voll ausgerüsteten Baumwolle (02/2012) dargestellt.

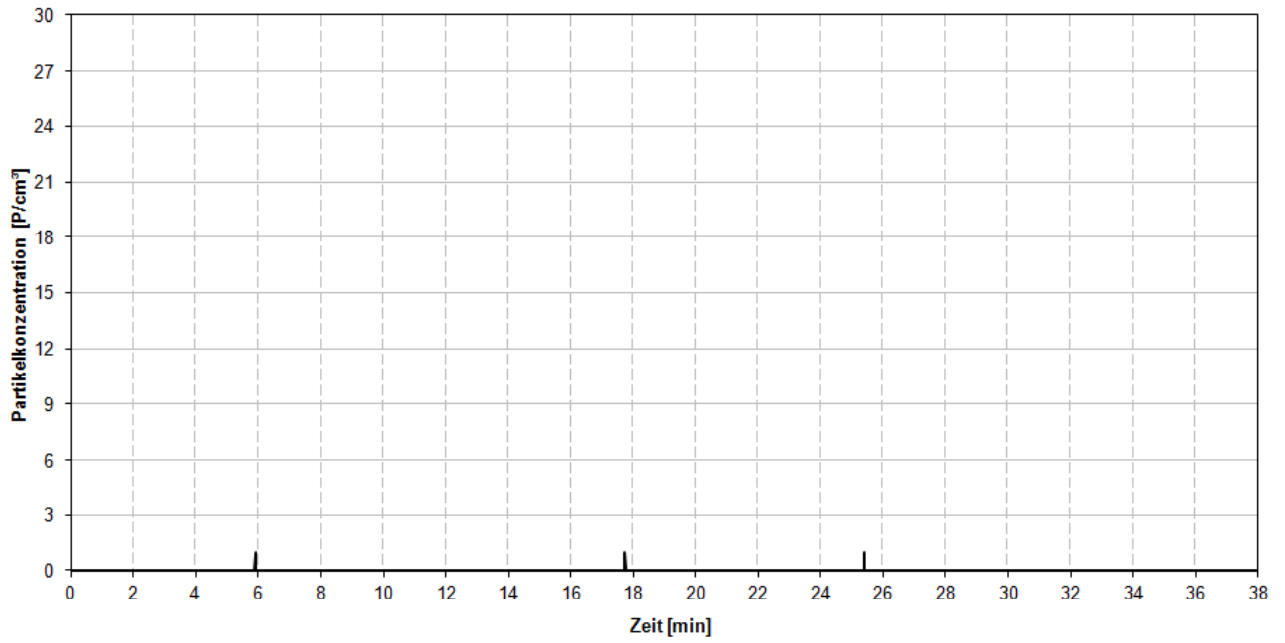


Abb. 12 a): Kammerhintergrund zur voll ausgerüsteten Baumwolle (02/2012) – Partikelanzahlkonzentration über die Zeit

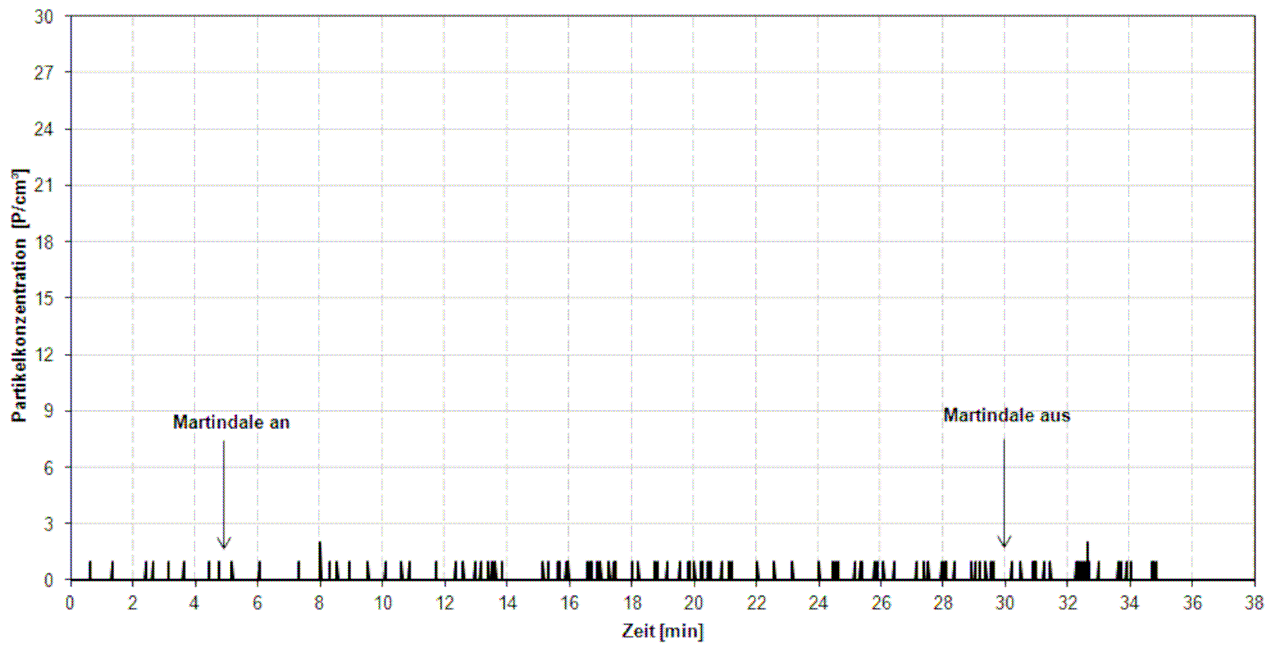


Abb. 12 b): Blindwert zur voll ausgerüsteten Baumwolle (02/2012) – Partikelanzahlkonzentration über die Zeit

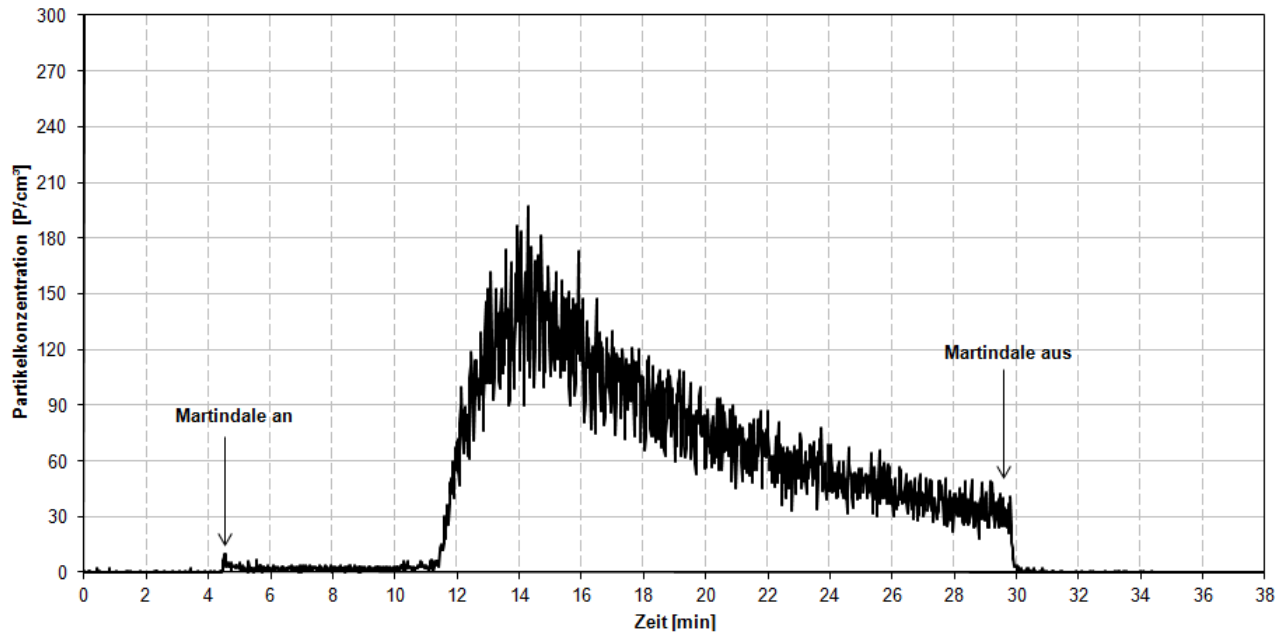


Abb. 12 c): Abrieb der voll ausgerüstete Baumwolle (02/2012) – Partikelanzahlkonzentration über die Zeit

Der Kammerhintergrund lag für alle Messungen bei 0-1 P/cm³. Für die Blindwerte wurden durchgehend Werte von 0-2 P/cm³ gemessen. Für die Baumwollproben (02/2012) ergab sich kein einheitliches Bild bezüglich der Freisetzung von ultrafeinen Partikeln im Abriebversuch. Werden überhaupt eine signifikante Anzahl von Partikeln emittiert, so beginnt diese Emission nach einem Offset von unterschiedlicher Dauer. Es folgt ein relativ steiler Anstieg der Partikelanzahlkonzentration bis zur jeweiligen Maximalkonzentration, wonach die Werte weniger steil wieder abfallen und nach Ausschalten der Martindale auf den Wert des Kammerhintergrunds sinken. Die unausgerüstete Baumwolle (02/2012) und die Polyester-Textilien (02/2012) zeigen keine signifikante Partikelemission. In Tab. 4 a) und b) sind die wichtigsten Merkmale und Parameter der einzelnen Konzentrationsverläufe zusammengefasst.

Tab. 4 a): Merkmale der Konzentrationsverläufe bei Abrieb der Baumwolltextilien (02/2012)
(aufgenommen mit P-Trak UPC)

Probe, Baumwolle	Messung	Zeitpunkt des Anstiegs nach Start der Martindale	Zeitraum bis zum Abfall der Werte	c _{max} (P/cm ³)	Anmerkungen
Baumwolle, unausgerüstet (02/2012)	1.	kein deutlicher Anstieg	-	7	C _{max} bei Start
	2.	kein deutlicher Anstieg	-	13	
	3.	kein deutlicher Anstieg	-	5	
Baumwolle, voll ausgerüstet (02/2012)	1.	ca. 10 min.	ca. 3,5 min.	162	steiler Anstieg, kontinuierlicher Abfall
	2.	ca. 7 min.	ca. 3 min.	197	
	3.	ca. 1,5 min.	ca. 3 min.	319	
Baumwolle, nur Binder iSys MTX (02/2012)	1.	kein deutlicher Anstieg	-	6	C _{max} bei Start
	2.	ab Start	ca. 3 min.	169	steiler Anstieg, kontinuierlicher Abfall
	3.	ca. 17 min.	ca. 4 min.	162	
Baumwolle, nur AgPure (250 ppm) (02/2012)	1.	ca. 22,5 min.	Anstieg bis zum Stopp	59	steiler Anstieg, Abfall mit Stopp der Martindale
	2.	ca. 12,5 min	ca. 4 min.	123	steiler Anstieg, kontinuierlicher Abfall
	3.	ca. 10 min.	ca. 3 min.	249	steiler Anstieg, flacher Abfall, Faltenbildung

Tab. 4 b): Merkmale der Konzentrationsverläufe bei Abrieb der Polyestertextilien (02/2012)
(aufgenommen mit P-Trak UPC)

Probe, Polyester	Messung	Zeitpunkt des Anstiegs nach Start der Martindale	Zeitraum bis zum Abfall der Werte	cmax (P/cm ³)	Anmerkungen
Polyester unausgerüstet (02/2012)	1.	kein deutlicher Anstieg	-	3	-
	2.	kein deutlicher Anstieg	-	11	geringer Ausschlag bei Start der Martindale
	3.	kein deutlicher Anstieg	-	5	geringer Ausschlag bei Start der Martindale
Polyester, voll ausgerüstet (02/2012)	1.	kein deutlicher Anstieg	-	3	zwei fehlerhafte Ausschläge (bei Auswertung nicht berücksichtigt)
	2.	kein deutlicher Anstieg	-	2	-
	3.	kein deutlicher Anstieg	-	2	-
Polyester, nur Binder iSys MTX (02/2012)	1.	kein deutlicher Anstieg	-	2	sehr geringe Ausschläge bei Start der Martindale
	2.	kein deutlicher Anstieg	-	2	
	3.	kein deutlicher Anstieg	-	3	
Polyester, nur AgPure (250 ppm) (02/2012)	1.	kein deutlicher Anstieg	-	3	sehr geringe Ausschläge bei Start der Martindale
	2.	kein deutlicher Anstieg	-	3	
	3.	kein deutlicher Anstieg	-	2	

In einer weiteren Messreihe mit den ausgerüsteten Baumwolltextilien (vom November 2012, Februar 2013 bzw. Mai 2013) wurde der Verlauf der freigesetzten Partikelanzahlkonzentration (Größenbereich 7 – 300 nm) in einer niedrigen zeitlichen Auflösung mit dem SMPS 3936 dargestellt. Es wurde wiederum das Abriebverhalten über 1250 Martindale-Scheuertouren (25 min) aufgenommen. Hierbei wurde alle 135 s ein Messpunkt aufgenommen. Im Gegensatz zur vorangegangenen Messreihe wurde vor den Abriebversuchen der Kammerblindwert lediglich über 5 Minuten aufgenommen. Der Verlauf der Partikelanzahlkonzentration ist exemplarisch für die voll ausgerüstete Baumwolle (02/2013) in Abb. 13 dargestellt.

ultrafeine Partikel 7 nm - 300 nm (SMPS 3936)
Baumwolle, voll ausgerüstet (02/2013)

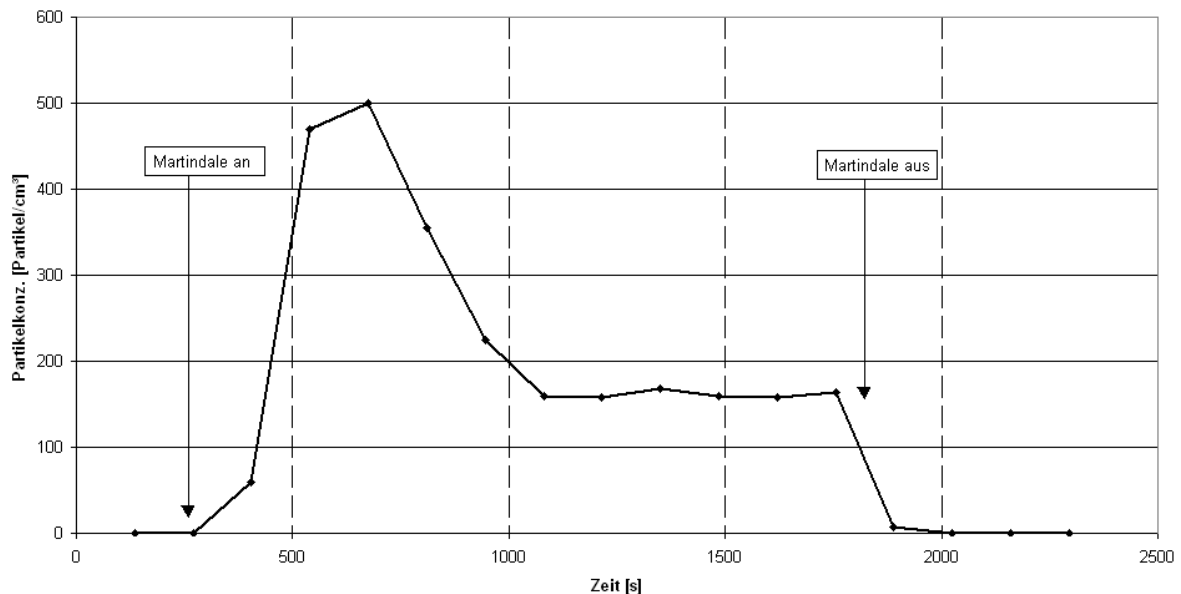


Abb. 13: Abrieb der voll ausgerüstete Baumwolle (02/2013) – Partikelanzahlkonzentration über die Zeit

In Tab. 5 sind die wichtigsten Merkmale der einzelnen Konzentrationsverläufe aus der zweiten Messreihe zusammengefasst. Der Tagesblindwert beträgt für alle Messungen der sechs unterschiedlich ausgerüsteten Textilproben $< 6 \text{ P/cm}^3$. Mit Ausnahme der unausgerüsteten Baumwolle und der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle vom November 2012 lassen alle Textilproben Anstiege der Partikelkonzentrationsverläufe zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach Start der Martindale erkennen. Die drei Messungen der unausgerüsteten Baumwolle zeigten mit Maximalwerten von 3 P/cm^3 ein sehr geringes, einheitliches Abriebverhalten. Nur unwesentlich mehr Partikel wurden bei der nur mit Binder ausgerüsteten Baumwolle vom November 2012 freigesetzt. Die Maximalwerte reichen hier bis zu 6 P/cm^3 bei der 1. Messung. Die Partikelkonzentrationen der unausgerüsteten Baumwolle und der nur mit Binder ausgerüsteten Baumwolle vom November 2012 bewegen sich damit im Bereich der Kammerblindwerte.

Mit einer maximalen Partikelanzahlkonzentration von 382 P/cm^3 , 174 P/cm^3 und 151 P/cm^3 wies die nur mit Binder ausgerüstete Baumwolle vom Februar 2013 eine relativ einheitliche Partikelemission auf. Die größte Abweichung der maximalen Partikelkonzentration zwischen den einzelnen Messungen zeigte die nur mit AgPURE ausgerüstete Baumwolle. Die Verläufe der Partikelkonzentration der 1. und 3. Messung der nur mit AgPURE ausgerüsteten Baumwolle stimmen relativ gut überein, wobei beide Messungen sich im Zeitpunkt des Anstiegs der Partikelkonzentration unterscheiden. Die drei Messungen zeigen mit Maximalwerten der emittierten Partikel von 356 P/cm^3 , 68 P/cm^3 und 163 P/cm^3 kein einheitliches Verhalten. Bei der voll ausgerüsteten Baumwolle aus der Produktionscharge vom Februar 2013 kam es bei allen drei Messungen zu einer frühzeitigen, einheitlichen und deutlichen Freisetzung von Partikeln. Mit Maximalwerten von 499 P/cm^3 , 442 P/cm^3 und 467 P/cm^3 und einem untereinander sehr ähnlichen Partikelkonzentrationsverlauf stimmen die drei Messungen gut überein. Obwohl alle Messungen mit 1250 Scheuertouren durchgeführt

wurden, wies die Abriebfläche des Prüfstempels der voll ausgerüsteten Baumwollprobe vom Februar 2013 eine anfängliche Zerstörungserscheinung auf. Im Gegensatz zu dem voll ausgerüsteten Textil vom Februar 2013 zeigte das neuere voll ausgerüstete Baumwolltextil vom Mai 2013 mit maximalen Partikelkonzentrationen von 143 P/cm³, 47 P/cm³ und 57 P/cm³ eine vergleichsweise niedrige Partikelemission. Auch beim Vergleich der Partikelkonzentrationsverläufe beider voll ausgerüsteten Textilien ist ein Unterschied in der Kontinuität des Abriebs zu erkennen. Auffällig ist zudem, dass sich der Zeitpunkt des Anstiegs der Partikelkonzentration zwischen voll ausgerüsteten Textil vom Februar 2013 und voll ausgerüsteten Textil vom Mai 2013 unterscheidet. Bei der voll ausgerüsteten Baumwolle aus der Charge vom Februar 2013 erfolgte bei allen drei Messungen ein deutlicher Anstieg der Partikelkonzentration mit Start der Martindale. Insbesondere bei den ersten beiden Messungen der voll ausgerüsteten Baumwolle Mai 2013 erfolgte der Anstieg der Partikelkonzentration zu einem späteren Zeitpunkt. Bei allen drei voll ausgerüsteten Baumwollzuschnitten des Prüfstempels konnte ein deutliches Pilling beobachtet werden.

Tab. 5: Merkmale der Konzentrationsverläufe bei Abrieb der Baumwolltextilien (vom November 2012, Februar 2013 bzw. Mai 2013), aufgenommen mit dem SMPS 3936

Probe, Baumwolle		Zeitpunkt des Anstiegs nach Start der Martindale	Zeitraum bis zum Abfall der Werte	cmax (P/cm ³)	Anmerkungen
Messung					
Baumwolle, unausgerüstet (02/2012)	1.		-	3	schwankende, sehr geringe Partikelfreisetzung
	2.	kein deutlicher Anstieg		1	
	3.			3	
Baumwolle, nur Binder iSys MTX (11/2012)	1.		-	6	schwankende, sehr geringe Partikelfreisetzung
	2.	kein deutlicher Anstieg		3	
	3.			3	
Baumwolle, nur Binder (2/2013)	1.	direkt nach Start der Martindale	ca. 2 min	382	steiler Anstieg, kontinuierlicher Abfall
	2.	ca. 5 min nach Start der Martindale	ca. 5 min	174	steiler Anstieg, geringer Abfall
	3.	ca. 14 min nach Start der Martindale	ca. 5 min	151	steiler Anstieg, kontinuierlicher Abfall
Baumwolle, nur AgPure (250 ppm) (02/2013)	1.	ca. 9 min nach Start der Martindale	ca. 7 min	356	steiler Anstieg, kontinuierlicher Abfall
	2.	kein deutlicher Anstieg	-	68	kontinuierliche Partikelkonz., Ausschlag bei Ausschalten der Martindale
	3.	deutlicher Anstieg nach ca. 18 min	ca. 5 min	163	später, steiler Anstieg, geringer Abfall
Baumwolle, voll ausgerüstet (02/2013)	1.	direkt nach Start der Martindale	ca. 5 min	499	steiler Anstieg, kontinuierlicher Abfall
	2.	direkt nach Start der Martindale	ca. 5 min	442	steiler Anstieg, kontinuierlicher Abfall
	3.	direkt nach Start der Martindale	ca. 2 min	467	steiler Anstieg, kontinuierlicher Abfall
Baumwolle, voll ausgerüstet (05/2013)	1.	ca. 7 min nach Start der Martindale	ca. 5 min	143	Steigen und Abfallen der Partikelkonzentration variiert
	2.	ca. 11 min nach Start der Martindale	kein Abfall der Werte bis Stopp der Martindale	47	
	3.	direkt nach Start der Martindale		57	

Bei einem Vergleich der Methoden (Einsatz P-Trak UPC oder SMPS 3936) untereinander lässt sich feststellen, dass die Emissionskinetik und die sie kennzeichnenden Parameter während der Abriebversuche sowohl mit dem P-Trak als auch mit dem SMPS dargestellt werden kann und beide Messreihen vergleichbare Ergebnisse liefern. Allerdings ist die Darstellung mit dem P-Trak wegen der wesentlich höheren zeitlichen Auflösung zu bevorzugen.

Insgesamt zeigt sich eine große Varianz im Abriebverhalten nominell gleich ausgerüsteter Textilien aus unterschiedlichen Ausrüstungschargen. So zeigte zum Beispiel eine voll ausgerüstete Baumwolle vom November 2012 nicht nur eine deutlich höhere Reißbeständigkeit, sondern auch keine relevante Partikelemission während der Abriebversuche. Auch bei einem gegenüber den Standardbedingungen deutlich verlängertem Abriebversuch konnte keine Partikelemission beobachtet werden (vgl. Abb. 14). Ebenso zeigten ein nur mit Binder ausgerüstetes Textil vom November 2012 und Februar 2013 deutlich unterschiedliche Abriebverhalten. Es war nicht möglich, festzustellen, ob bei Textilien einer bestimmten Ausrüstungscharge ein Ausrüstungsfehler oder –abweichungen passiert sind oder ob bei Textilien generell sehr große Unterschiede im Verhalten zwischen verschiedenen Ausrüstungschargen zu erwarten sind. Zusätzlich sind zum Teil geringere Unterschiede im Abriebsverhalten von verschiedenen Textilproben der gleichen Ausrüstungscharge zu beobachten.

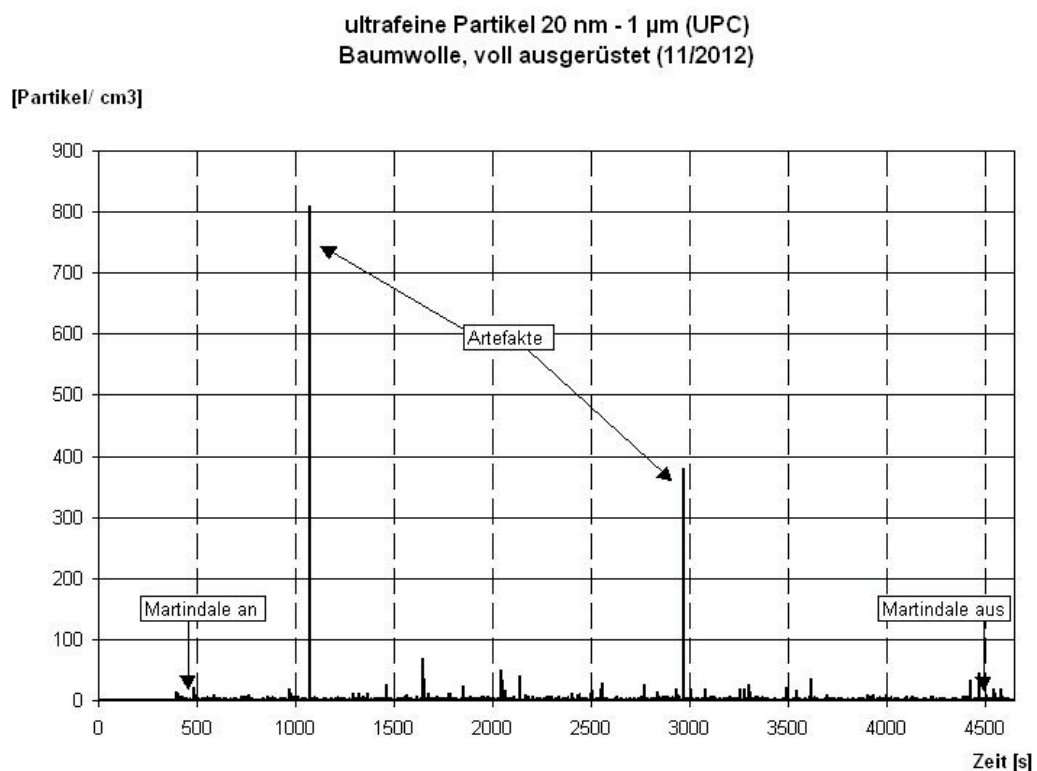


Abb. 14: Abriebversuch mit der voll ausgerüsteten Baumwolle (11/2012). Selbst über einen gegenüber den Standardbedingungen (1250 Scheuertouren) stark verlängertem Versuchszeitraum von 4200 s (2100 Scheuertouren) konnte keine relevante Emission von Abriebpartikeln beobachtet werden.

1.3.2 Bestimmung der freigesetzten, luftgetragenen Gesamtpartikelzahl

Die emittierte Gesamtpartikelzahl über einen Abriebsversuch mit 1250 Scheuertouren wurde vergleichend in einer Versuchsreihe mit dem UPC P-Trak (Größenbereich 20 – 1000 nm) und Textilien vom Februar 2012 aufgenommen und in einer weiteren mit dem SMPS 3936 (Größenbereich 7 – 300 nm) und Textilien vom November 2012, Februar 2013 bzw. Mai 2013. Die Gesamtanzahl der freigesetzten Partikel wurde für die Messreihe mit dem UPC P-Trak jeweils für Kammerhintergrund, Blindwert und Abriebversuch berechnet.

Die Gesamtanzahl ergibt sich durch das Integral über den Konzentrationsverlauf. Da es sich um zeitdiskrete Messwerte handelt, kann statt des Integrals eine Summenbildung erfolgen. Bei der Messung mit dem UPC P-Trak betrug das Messintervall 1 s, bei der Messung mit dem SMPS 3936 betrug das Messintervall 135 s. Von diesen 135 s wurden über 120 s die Partikelkonzentration in den verschiedenen Größenklassen aufgenommen und über 15 s die Spannung auf das Ausgangsniveau zurückgefahren, so dass bei der Messung mit dem SMPS 3936 eine wesentlich größere Messunsicherheit zu erwarten ist. Da ein dynamisches System vorliegt, wird der Term mit dem Kammerfluss multipliziert. Bei der Messung mit dem UPC P-Trak betrug der Kammerfluss 5,9 L/min bzw. 98,33 cm³/s, bei der Messung mit dem SMPS 12,7 L/min bzw. 211 cm³/s. Für die Berechnung der Gesamtpartikelzahlen in den Abriebversuchen wurde jeweils der Zeitraum ab Start der Martindale bis zum Sinken der Werte auf 0 P/cm³ nach Stopp der Martindale berücksichtigt. Für die Berechnung der Gesamtpartikelzahlen des Kammerhintergrunds und Blindwerts wurden die jeweils entsprechenden Versuchszeiten der Abriebversuche gewählt.

$$\text{Gesamtpartikelzahl} = \left(\text{Messwert}_i \left[\frac{P}{\text{cm}^3} \right] \cdot \text{Messzeit} \Delta e_i [s] \right) \cdot \text{Flow}_{\text{Kammer}} \left[\frac{1000 \text{cm}^3}{60s} \right]$$

Mit dem UPC P-Trak wurden vor jedem Abriebversuch sowohl die Partikelkonzentration des Kammerhintergrunds bei ausgeschalteter Martindale über 25 min gemessen als auch eine Blindmessung bei sich bewegender Martindale aber ohne Reibung der Textilien aneinander über 25 min vorgenommen. Die für den Blindwert und Abrieb gemessenen kalkulierten Gesamtpartikelzahlen sind in Abb. 15 dargestellt (Mittelwerte aus 3 Messungen).

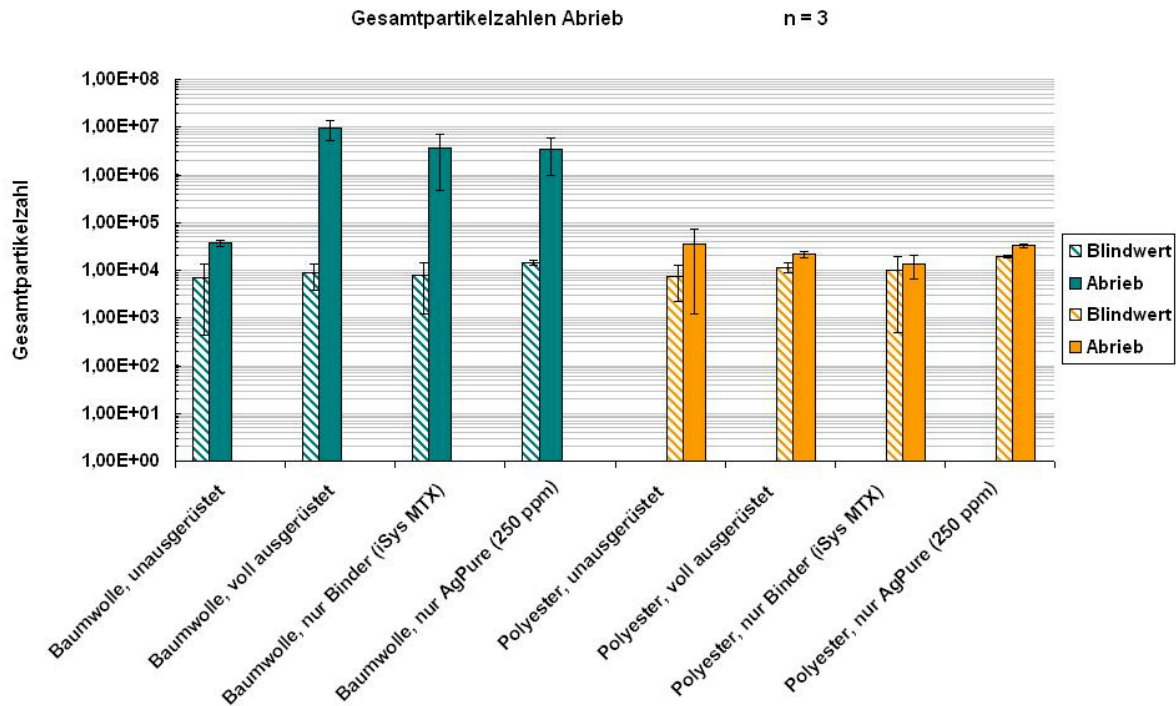


Abb. 15: Emittierte Gesamtpartikelzahlen für Blindwertmessungen und Abriebversuche der Baumwoll- und Polyestertextilien (Chargen von 2/2012), aufgenommen mit dem P-Trak UPC

Die durchschnittlich freigesetzte Gesamtpartikelzahl von $3,7 \times 10^4$ Partikeln beim Abrieb der reinen Baumwolle (02/2012) ist mit der des reinen PES (02/2012) vergleichbar ($3,6 \times 10^4$). Bei allen übrigen Probenmaterialien der Baumwolle (02/2012) liegen die mittleren Gesamtpartikelzahlen sowohl gegenüber den äquivalenten PES-Proben (02/2012) als auch gegenüber den zugehörigen Martindale-Blindwerten deutlich höher. Mit durchschnittlich $9,5 \times 10^6$ Partikeln wurden beim Abrieb der voll ausgerüsteten Baumwolle im Gesamtvergleich die meisten Partikel freigesetzt. Die Werte beim Abrieb der blindbeschichteten Baumwolle nur mit Binder bzw. AgPURE (02/2012) liegen im Vergleich dazu mit $3,7 \times 10^6$ und $3,5 \times 10^6$ Partikeln in einem ähnlichen Bereich und niedriger als für das voll ausgerüstete Textil. Wie die Konzentrationsverläufe in Abschnitt 1.3.1.2. bereits zeigten, waren mit Ausnahme der reinen Baumwolle (02/2012) bei allen übrigen Baumwoll-Proben (02/2012) zwischen den Einzelmessungen Abweichungen festzustellen. Für die PES-Proben (02/2012) wurden durchschnittlichen Gesamtpartikelzahlen von $1,4 \times 10^4$ bis $3,6 \times 10^4$ ermittelt. Sie liegen damit für alle Prüfmaterialien des PES nur geringfügig über den jeweils entsprechenden Blindwerten. Bis auf einen ungewöhnlich hohen Wert bei der 2. Messung des reinen PES ($7,5 \times 10^4$ Partikel), zeigten alle PES-Proben ein relativ einheitliches Abriebverhalten. Die Gesamtpartikelzahlen der Blindwerte reichen insgesamt von ca. 7.000 bis 20.000. Die Kammerhintergrundwerte sind mit Gesamtpartikelzahlen von 95 bis 625 für alle Versuche als sehr niedrig einzustufen.

Bei der Messung der emittierten Gesamtpartikelzahl von Textilien vom November 2012, Februar 2013 bzw. Mai 2013 mittels SMPS 3936 wurde vor den jeweiligen Abriebversuchen lediglich ein Tageskammerhintergrund über 270 s aufgenommen. Daher sind diese Werte nicht mit denen des Kammerhintergrunds aus den Messungen mit dem UPC P-Trak vergleichbar. Die durchschnittlichen Gesamtpartikelzahlen der Tageskammerhintergrundwerte vor den Abriebversuchen reichten von 11.500 bis 68.400 Partikeln.

In Abb. 16 sind die durchschnittlichen Gesamtpartikelzahlen der Abriebversuche mit Textilien vom November 2012, Februar 2013 bzw. Mai 2013 (Mittelwert aus 3 Messungen) dargestellt. Die durchschnittlich emittierten Gesamtpartikelzahlen der unausgerüsteten Baumwolle (02/2012) und der Baumwolle nur mit Binder aus der Charge vom November 2012 waren gegenüber der mittleren Gesamtpartikelzahlen der übrigen ausgerüsteten Probenmaterialien deutlich niedriger. Mit durchschnittlich $4,8 \cdot 10^5 \pm 1,6 \cdot 10^5$ Partikeln wurden bei der unausgerüsteten Baumwolle (02/2012) im Gesamtvergleich die wenigsten Partikel abgerieben. In einem ähnlichen Bereich lag mit $7,1 \cdot 10^5 \pm 2,3 \cdot 10^5$ Gesamtpartikeln die nur mit Binder iSys MTX ausgerüstete Baumwolle vom November 2012. Im Vergleich dazu fand bei der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle vom Februar 2013 mit $3,3 \cdot 10^7 \pm 2,6 \cdot 10^7$ Gesamtpartikeln eine deutliche Partikelfreisetzung statt. Mit Ausnahme der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle vom Februar 2013 und der nur mit AgPURE ausgerüsteten Baumwolle vom Februar 2013, zeigten die Einzelmessungen ein relativ einheitliches Abriebverhalten. Beim Vergleich der Einzelmessungen untereinander fällt auf, dass die zweite Messung der nur mit AgPURE ausgerüsteten Baumwolle (02/2013) ein vergleichsweise deutlich niedrigeres Abriebverhalten zeigte. Das voll ausgerüstete Baumwolltextil der Charge vom Februar 2013 setzte mit $7,9 \cdot 10^7 \pm 9,6 \cdot 10^6$ Partikeln die meisten Partikel frei. Gegenüber dem voll ausgerüsteten Textil vom Februar 2013 wurden bei dem voll ausgerüsteten Baumwolltextil vom Mai 2013 mit durchschnittlich $1,5 \cdot 10^7 \pm 7,9 \cdot 10^6$ Partikeln deutlich weniger Partikel freigesetzt.

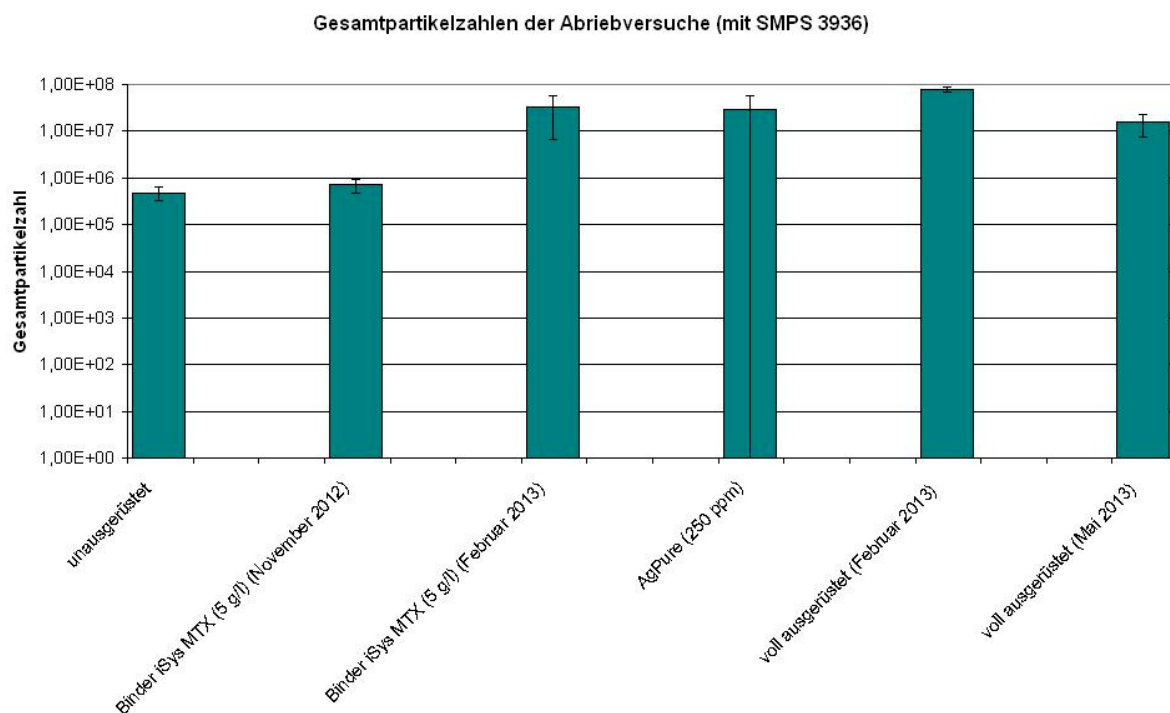


Abb. 16: Emittierte Gesamtpartikelzahlen für Abriebversuche der Baumwolltextilien (unausgerüstet von 02/2012, ausgerüstet nur mit Binder von 11/2012 und 02/2013, ausgerüstet nur mit AgPure von 02/2013, voll ausgerüstet von 02/2013 und 05/2013), aufgenommen mit dem SMPS 3936

1.3.3 Sammlung der luftgetragenen Abriebpartikel und Analyse mittels REM/EDX

Die Auswertung der mit dem Nanoaerosolsamplers gesammelten luftgetragenen Abriebpartikel mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie und der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie erfolgte sowohl für die erste Messreihe (Textilien vom Februar 2012), in der die Gesamtpartikelzahlen mit dem UPC P-Trak aufgenommen wurden, als auch für die zweite Messreihe, in der die Gesamtpartikelzahlen mit dem SMPS 3936 aufgenommen wurden (Textilien vom November 2012, Februar 2012 bzw. Mai 2012). Hierbei wurden für die erste Messreihe zunächst jeweils 5 Bildfelder bei 5.000x Vergrößerung zur Übersichtsanalyse aufgenommen. Anschließend wurden 5 zufällig ausgewählte Bildfelder bei 10.000x-Vergrößerung und 10 Bildfelder bei 50.000x-Vergrößerung aufgenommen. Bei der zweiten Messreihe wurde die Auswertung angepasst und für jede Probe 5 Bildfelder bei einer 5.000x Vergrößerung und 5 Bildfelder bei einer 100.000x Vergrößerung auf Matrixbruchstücke und Partikel untersucht. Die gefundenen Partikel wurden jeweils vermessen und mittels EDX auf ihre elementare Zusammensetzung hin analysiert.

Aufgrund des hohen Zeitaufwands des Auswerteverfahrens konnten für die erste Messreihe nicht alle gesammelten Proben rasterelektronenmikroskopisch ausgewertet werden. Für jede Probe der Baumwolle wurden daher die ersten zwei Messungen und für die PES-Proben jeweils die 1. Messung ausgewertet. Zusätzlich wurden jeweils exemplarisch für die 1. Messung der voll ausgerüsteten Textilien (Baumwolle und PES) ein Sammelträger des Kammerhintergrunds und des Blindwerts ausgewertet. Die Ergebnisse der REM-Auswertung sind in Tab. 6 a) und b) dargestellt.

Auf den Sammelträgern aus den Abriebversuchen mit voll ausgerüsteter Baumwolle (02/2012) und der zugehörigen Referenzproben nur mit Binder bzw. AgPURE (02/2012) wurden ausschließlich Matrixbruchstücke gefunden, die überwiegend eine blättrig-schichtartige Struktur (vgl. Abb. 17) aufwiesen. Die Abriebproben der voll ausgerüsteten Baumwolle (02/2012) wiesen mit 8-9 Matrixbruchstücken insgesamt die höchste Anzahl an Ereignissen auf. In beiden Messungen für dieses Material konnte mittels EDX-Analyse Silber auf den Abriebpartikeln nachgewiesen und nanopartikulären Strukturen zugeordnet werden. Die hellen, unregelmäßig verteilten Bereiche mit Ag-Signal wiesen Abmessungen zwischen 30-50 nm auf und waren mit dem Rückstreudetektor deutlich erkennbar. Für die 1. Messung der Baumwolle mit Binder bzw. AgPURE (02/2012) wurden auf den Sammelträgern keine Abriebpartikel gefunden, was den niedrigen Gesamtpartikelzahlen entspricht. Die Sammelträger aus den 2. Messungen beider Textilien wiesen Partikel auf. Für die Referenzprobe mit AgPURE (02/2012) wurden 2 Abriebpartikel gefunden, die in die Matrix eingebundene Ag-NP enthielten. Im Vergleich zur voll ausgerüsteten Baumwolle waren die Ag-NP jedoch unregelmäßiger auf den Matrixbruchstücken verteilt und die Abmessungen variierten über einen größeren Messbereich zwischen 20-70 nm. Auf dem Sammelträger des Versuchs mit blindbeschichteter Baumwolle nur mit Binder (02/2012), 2. Messung, wurde neben 6 Matrixbruchstücken ohne Silber ein metallischer Partikel (Fe, Cr, O) gefunden, der in der Tabelle nicht berücksichtigt wurde. Die Abmessungen der Matrixbruchstücke, die aus den verschiedenartig ausgerüsteten Baumwolltextilien (02/2012) freigesetzt wurden, reichten insgesamt von 120 nm bis 1,4 µm. Die Größe der Matrixbruchstücke war dabei für alle ausgerüsteten Proben ähnlich. Neben Silizium, Kohlenstoff und Sauerstoff wurde bei der voll ausgerüsteten Baumwolle (02/2012) häufig Zirkonium in Zusammenhang mit Silber nachgewiesen, das dem Binder zugeordnet werden kann. Wie an der Auswertung der Sammelträger des Kammerhintergrunds und Blindwerts ersichtlich ist, wiesen die Sammelträger kaum Verunreinigungen auf.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass die Ergebnisse der REM-Analyse sowohl für die Baumwoll- als auch PES-Proben die Ergebnisse der Gesamtpartikelzahlen widerspiegeln.

Tab. 6 a): Ergebnisse der REM-Auswertung für Abrieb, Kammerhintergrund und Blindwert der Baumwolle (02/2012). Für jede Probe wurden jeweils 15 Bildfelder ausgewertet. KH = Kammerhintergrund, BW = Blindwert

Probe - Baumwolle	Anzahl Matrixbruchstücke, ohne Ag	Abmessung Matrix (nm), Länge/Breite	Anzahl Matrixbruchstücke, mit Ag	Abmessung Matrix (nm), Länge/Breite	Abmessung Ag (nm)
unausgerüstet (02/2012) (1. Messung)	0	-	0	-	-
unausgerüstet (02/2012) (2. Messung)	0	-	0	-	-
voll ausgerüstet (02/2012) (1. Messung)	4	170-1.320/ 120-660	4	210-1.350/ 200-1.070	40-50 nm
voll ausgerüstet (02/2012) (2. Messung)	7	230-1.400/ 200-750	2	505-1.040/ 280-470	30-50 nm
nur Binder iSys MTX (02/2012) (1. Messung)	0	-	0	-	-
nur Binder iSys MTX (02/2012) (2. Messung)	6	240-1.390/ 180-780	0	-	-
nur AgPURE (250 ppm) (02/2012) (1. Messung)	0	-	0	-	kein Ag nachweisbar
nur AgPURE (250 ppm) (02/2012) (2. Messung)	0	-	2	280-1.290/ 140-800	20-70 nm
voll ausgerüstet (02/2012), KH (1. Messung)	0	-	0	-	-
voll ausgerüstet (02/2012), BW (1. Messung)	0	-	0	-	-

Tab. 6 b): Ergebnisse der REM-Auswertung für Abrieb, Kammerhintergrund und Blindwert des Polyesters (02/2012). Für jede Probe wurden jeweils 15 Bildfelder ausgewertet. KH = Kammerhintergrund, BW = Blindwert

Probe - Polyester	Anzahl Matrixbruchstücke, ohne Ag	Abmessung Matrix (nm), Länge/Breite	Anzahl Matrixbruchstücke, mit Ag	Abmessung Matrix (nm), Länge/Breite	Abmessung Ag (nm)
unausgerüstet (02/2012) (1. Messung)	0	-	0	-	-
voll ausgerüstet (02/2012) (1. Messung)	0	-	0	-	kein Ag nachweisbar
nur Binder iSys MTX (02/2012) (1. Messung)	0	-	0	-	-
nur AgPURE (250 ppm) (02/2012) (1. Messung)	0	-	0	-	kein Ag nachweisbar
voll ausgerüstet (02/2012), KH (1. Messung)	0	-	0	-	-
voll ausgerüstet (02/2012), BW (1. Messung)	0	-	0	-	-

Die Ergebnisse der REM-Auswertung der zweiten Messreihe mit Textilien von November 2012, Februar 2013 bzw. Mai 2013 sind in Tab. 7 zusammengefasst. Exemplarische REM-Aufnahmen sind in den Abb. 18 und 19 dargestellt. Durch den Einsatz des Rückstreu-Detektors konnten Bereiche mit Elementen höherer Ordnung durch ein höheres Signal identifiziert werden. Mittels EDX-Analyse konnte in diesen Bereichen das Element Silber nachgewiesen werden (Abb. 20). Mit insgesamt 43 Matrixbruchstücken wurden auf dem Sammelträger der dritten Messung der voll ausgerüsteten Baumwolle aus der Produktionscharge vom Mai 2013 die meisten Matrixbruchstücke gefunden. Mittels EDX-Analyse konnte in 16 der 43 Matrixbruchstücke Silber nachgewiesen werden. Für die erste und zweite Messung der voll ausgerüsteten Baumwolle vom Mai 2013 wurden mit insgesamt 4 Matrixbruchstücken vergleichsweise weniger gefunden. Auf dem Sammelträger der voll ausgerüsteten Baumwollprobe vom Februar 2013 wurden insgesamt 14 Matrixbruchstücke mit Ag nachgewiesen. Im Vergleich zur neueren voll ausgerüsteten Baumwolle vom Mai 2013 wurde hier ein Ag-Matrixbruchstück mit einer Abmessung < 100 nm gefunden. Am häufigsten konnten Matrixbruchstücke mit einem Durchmesser von 100 – 1000 nm nachgewiesen werden. Insgesamt wurden im Rahmen der zweiten Messreihe mehr und größere Partikel nachgewiesen als im Rahmen der ersten Messreihe. Bei der Messung der nur mit Binder ausgestatteten Baumwolle wurden unerwarteter Weise auch zwei Abriebpartikel gefunden, die Silber enthielten. Dieses weist auf ein Kontaminationsproblem in der Probennahmeeinheit hin.

Tab. 7: Ergebnisse der REM-Auswertung für Abrieb der Baumwolle (unausgerüstet von 02/2012, ausgerüstet nur mit Binder von 11/2012, ausgerüstet nur mit AgPure von 02/2013, voll ausgerüstet von 02/2013 und 05/2013), 2. Messreihe. Für jede Probe wurden jeweils 10 Bildfelder ausgewertet.

Ausrüstung Baumwolle	Messung	Anzahl Matrixbruchstücke ohne Ag	Abmessung Matrixbruchstücke [nm]	Anzahl Matrixbruchstücke mit Ag	Abmessung Matrixbruchstücke [nm]
unausgerüstet (02/2012)	1	1	100	-	-
	2	4	100 – 2400	-	-
	3	1	1900	-	-
Binder iSys MTX (5 g/l) (11/2012)	1	3	500 – 2300	2	2200 – 3400
	2	3	1100 – 1400	-	-
	3	-	-	-	-
AgPure (250 ppm) (02/2013)	1	25	100 – 1800	13	500 – 13200
	2	7	400 – 3400	1	900
	3	11	500 – 2100	5	400 – 2300
voll ausgerüstet (02/2013)	1	28	30 – 1900	5	52 – 1600
	2	4	200 – 1000	-	-
	3	25	200 – 4800	9	200 – 3800
voll ausgerüstet (05/2013)	1	1	1800	-	-
	2	2	300 – 900	1	1300
	3	27	300 - 3300	16	600 – 2100

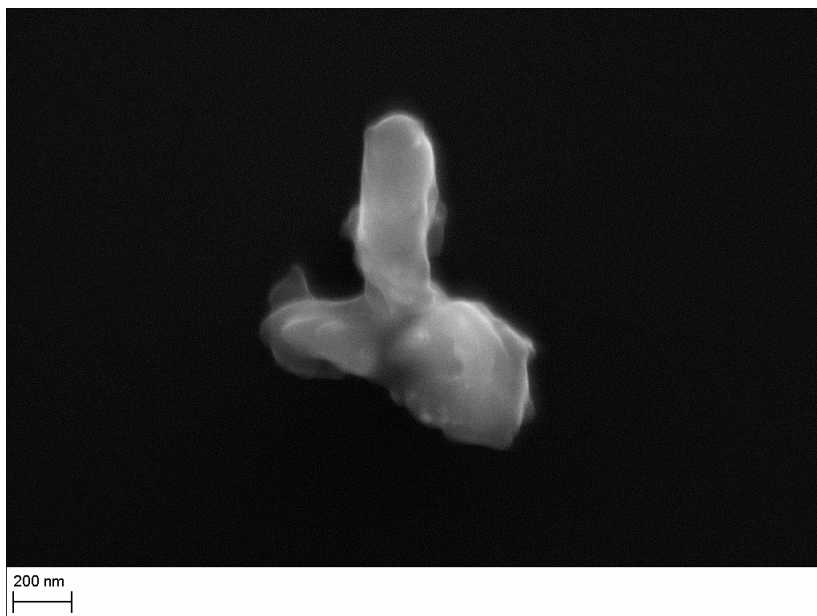


Abb. 17: Abriebpartikel der voll ausgerüsteten Baumwolle (02/2012), REM, 100.000x, Sekundärelektronen-Detektor

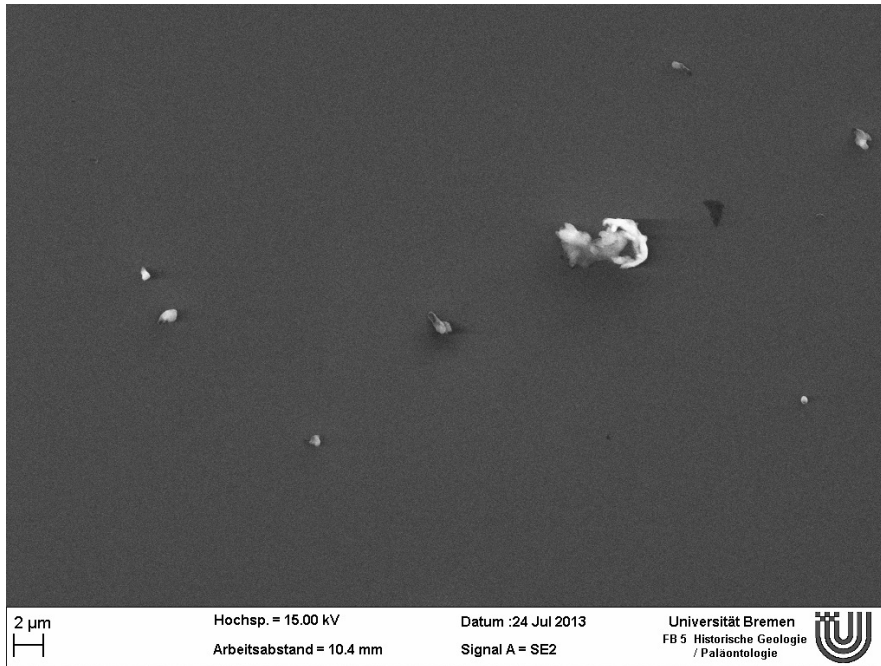


Abb. 18: REM-Aufnahme, voll ausgerüstetes Textil (Februar 2013), SE-Detektor, 5.000x, Übersicht über Matrixbruchstücke

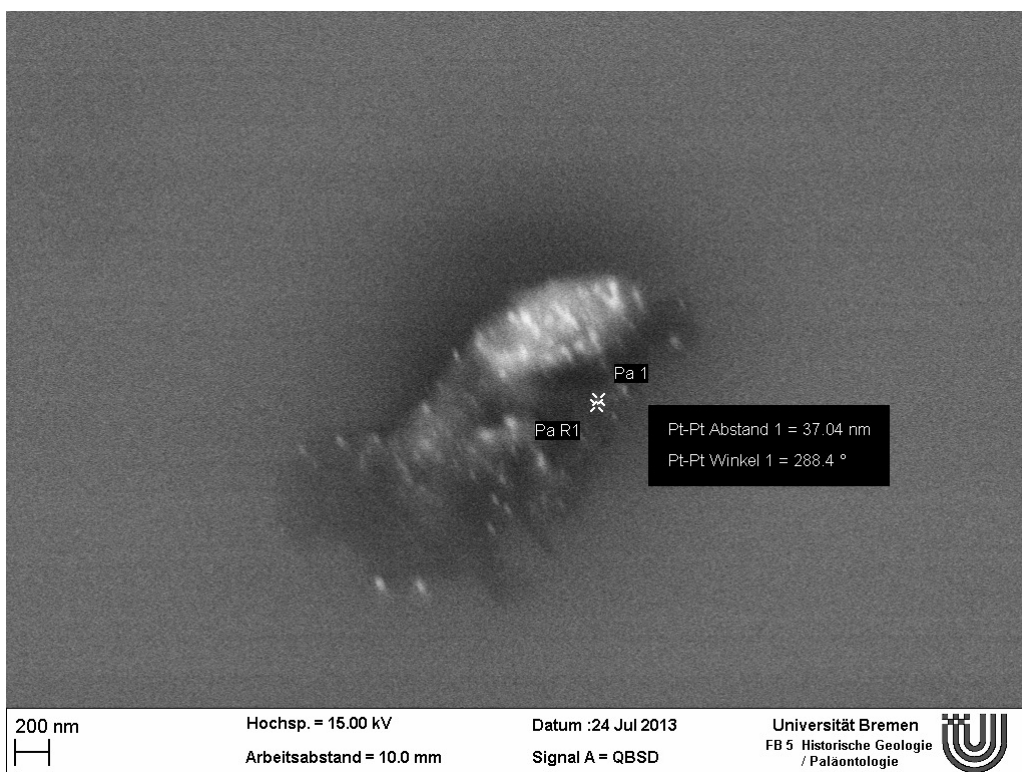


Abb. 19: REM-Aufnahme, voll ausgerüstetes Textil (Mai 2013), QBSD-Detektor, 50.000x, erkennbar sind hellere Bereiche mit nanoskaligen Abmessungen, diese konnten mittels EDX-Analyse als silberhaltig identifiziert werden

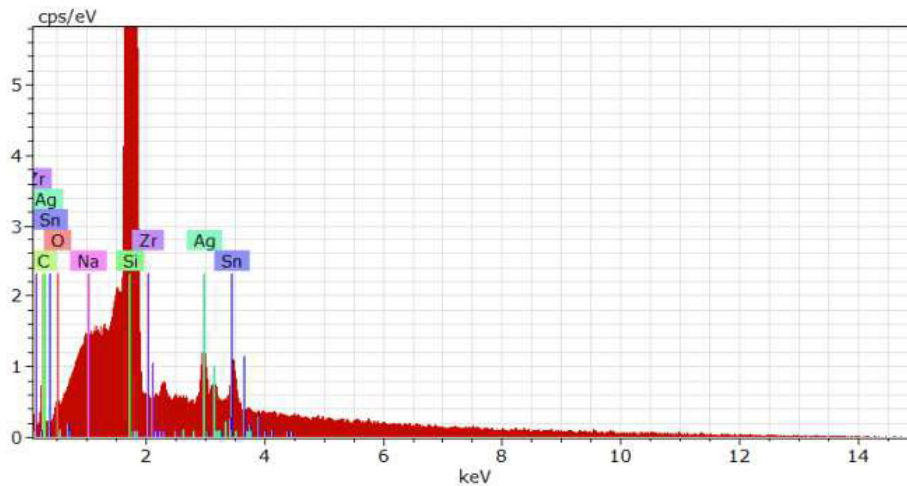


Abb. 20: EDX-Spektrum, voll ausgerüstetes Textil (Mai 2013), deutlich erkennbar ist das Silbersignal

1.3.4 Partikelgrößenverteilung des luftgetragenen Abriebs

Bei der Charakterisierung des feinen, luftgetragenen Abriebs stand neben der Partikelcharakterisierung mittels REM/EDX die direkte Messung der Partikelgrößenverteilung im Fokus. Die Messungen wurden größtenteils mit dem Scanning Mobility Particle Sizer (TSI, SMPS 3936) der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Mädler, Universität Bremen, mit externer Röntgenquelle (TSI, Aerosol Neutralizer 3087) durchgeführt. Eine vergleichende Messung wurde außerdem mit einem NanoScan SMPS durchgeführt, das dem Bremer Umweltinstitut GmbH von der Firma TSI freundlicherweise für einen begrenzten Zeitraum zur Verfügung gestellt wurde. Es wurden Textilien der Ausrüstungschargen unausgerüstet von 02/2012, ausgerüstet nur mit Binder von 11/2012 und 02/2013, ausgerüstet nur mit AgPure von 02/2013, voll ausgerüstet von 02/2013 und 05/2013 untersucht. Bei der ersten Messung mit dem SMPS 3936 wurde die Partikelkonzentration parallel mit dem UPC bestimmt, um die Qualität der Messungen zu sichern. Es zeigte sich, dass die Partikelanzahlkonzentrationen, die mit dem SMPS 3936 und dem UPC bestimmt wurden, jeweils in der gleichen Größenordnung lagen (vgl. Abb. 21 a) und b)).

ultrafeine Partikel 7 nm - 300 nm (SMPS 3936)
Baumwolle, voll ausgerüstet (02/2012)

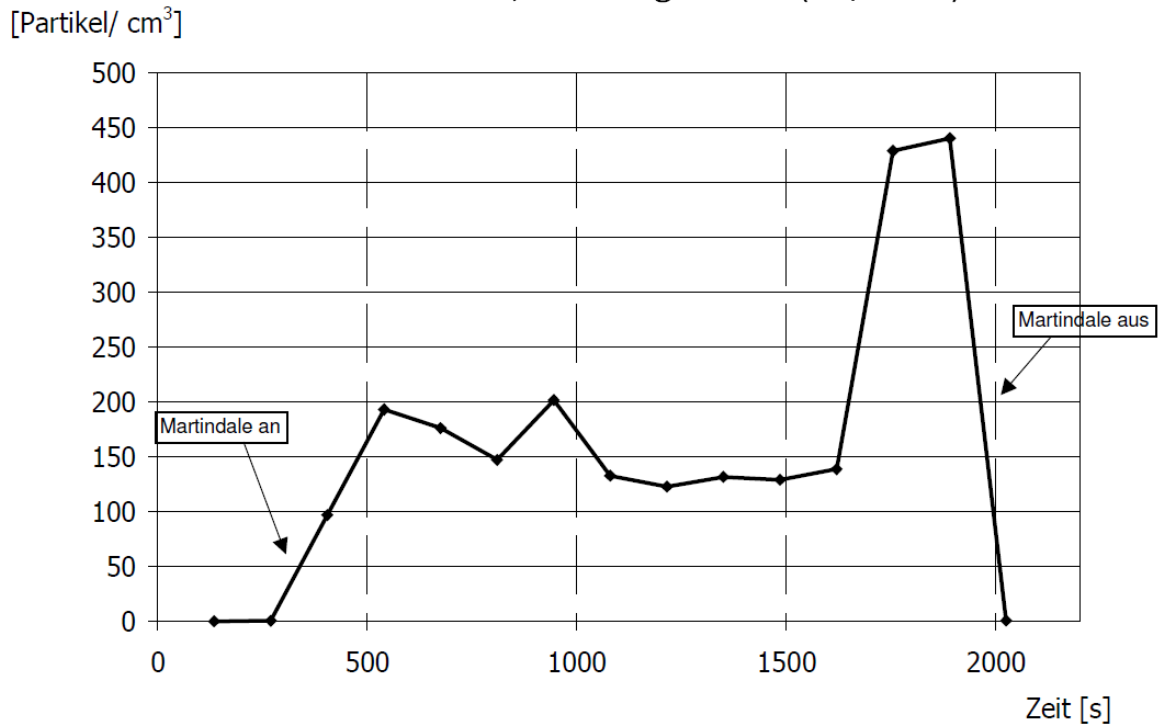


Abb. 21 a): Verlauf der Partikelkonzentration bei Abrieb der Baumwolle, voll ausgerüstet (02/2013), (aufgenommen mit dem SMPS). Die im Vergleich hohen Werte zum Ende der Messung sind vermutlich Artefakte beruhend auf der geringen Zeitauflösung des SMPS.

ultrafeine Partikel 20 nm - 1 µm (UPC)
Baumwolle, voll ausgerüstet (02/2012)

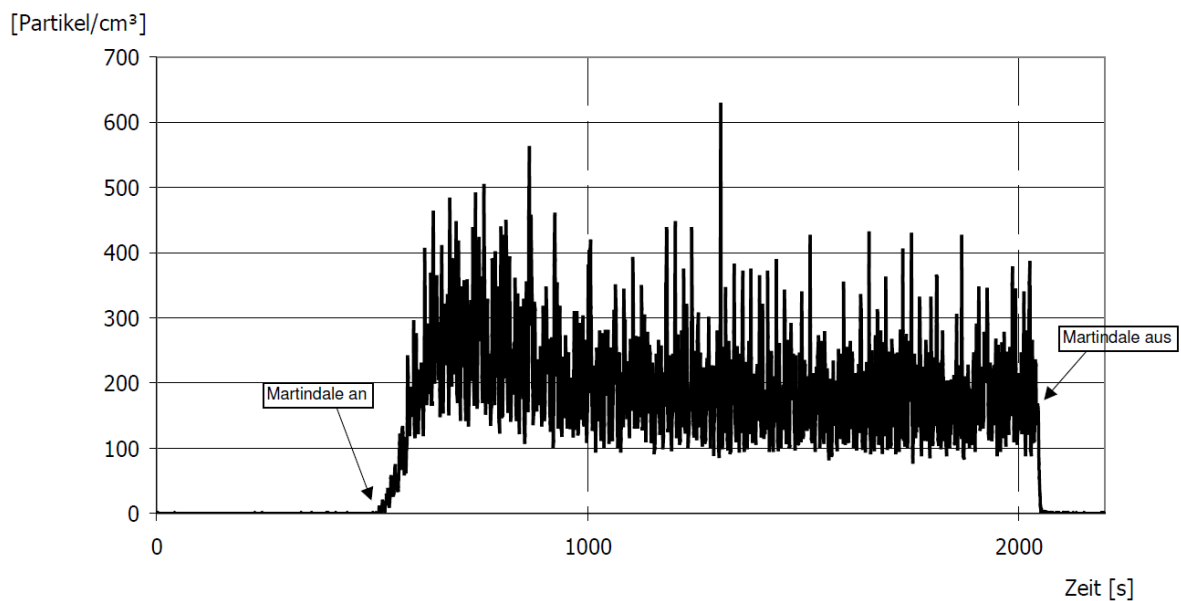


Abb. 21 b): Verlauf der Partikelkonzentration bei Abrieb der Baumwolle, voll ausgerüstet (02/2013), aufgenommen mit dem UPC

Die auf die Breite der Größenklassen und auf 1 normierte Partikelgrößenverteilung ist für jeden Ausrüstungstyp der Baumwolle (2 Messungen der vollausgerüsteten Baumwolle von 02/2013 und 05/2013) in den Abb. 22 - 26 dargestellt. Das Maximum der normierten Partikelzahl liegt bei allen Messungen im Bereich von 250 - 300 nm. Die Partikelgrößenverteilungen der nur mit Binder ausgerüsteten Baumwolle vom Februar 2013, der nur mit AgPURE ausgerüsteten Baumwolle vom Februar 2013 und des voll ausgerüsteten Textils vom Februar 2013 sowie vom Mai 2013 zeigen einen Anstieg der Partikelkonzentration ab einem Durchmesser von 55 nm. Es konnte insbesondere bei den Messungen der voll ausgerüsteten Baumwolle (02/2013 und 05/2013), als auch bei der Baumwolle, die mit 250 ppm AgPure ausgerüstet war (02/2013), keine signifikante Emission von Partikeln im Größenbereich um 20 nm festgestellt werden. Auch bei der exemplarischen Messung des Abriebs voll ausgerüsteter Baumwolle (02/2012) über 1250 Abriebszyklen mit dem NanoScan SMPS lag das Maximum der normierten Partikelgrößenverteilung bei 274 nm (Abb. 28). Im Größenbereich unter 20 nm konnte wiederum keine signifikante Partikelemission beobachtet werden. Es zeigte sich lediglich ein Nebenmaximum bei 36,5 nm bis 48,7 nm. Dieses könnte möglicherweise durch jeweils zwei bis drei clusternde Nanopartikel hervorgerufen werden (vgl. *Abschlussbericht SiNaTex* [17]). Dieses Nebenmaximum ließ sich allerdings bei den Messungen mit dem SMPS 3936 nicht verifizieren. Davon abgesehen zeigen die Messungen mit dem SMPS 3936 und dem NanoScan vergleichbare Ergebnisse. Beim Vergleich der Partikelgrößenverteilungen der unterschiedlichen Ausrüstungen untereinander (Abb. 27) fällt auf, dass es, mit Ausnahme der unausgerüsteten Baumwolle, nicht möglich ist, von der Partikelgrößenverteilung auf die Ausrüstung des Textils zu schließen. Dieses spricht dafür, dass die Größenverteilung der emittierten Partikel nicht signifikant dadurch beeinflusst wird, ob Nanopartikel bei der Ausrüstung des Textils verwendet werden oder nicht. Die unausgerüstete Baumwolle emittiert insgesamt wenige Partikel, so dass ihre auf 1 normierte Partikelgrößenverteilung stark verrauscht ist.

Partikelgrößenverteilung luftgetragener Abrieb, Baumwolle, voll ausgerüstet (2/2013)

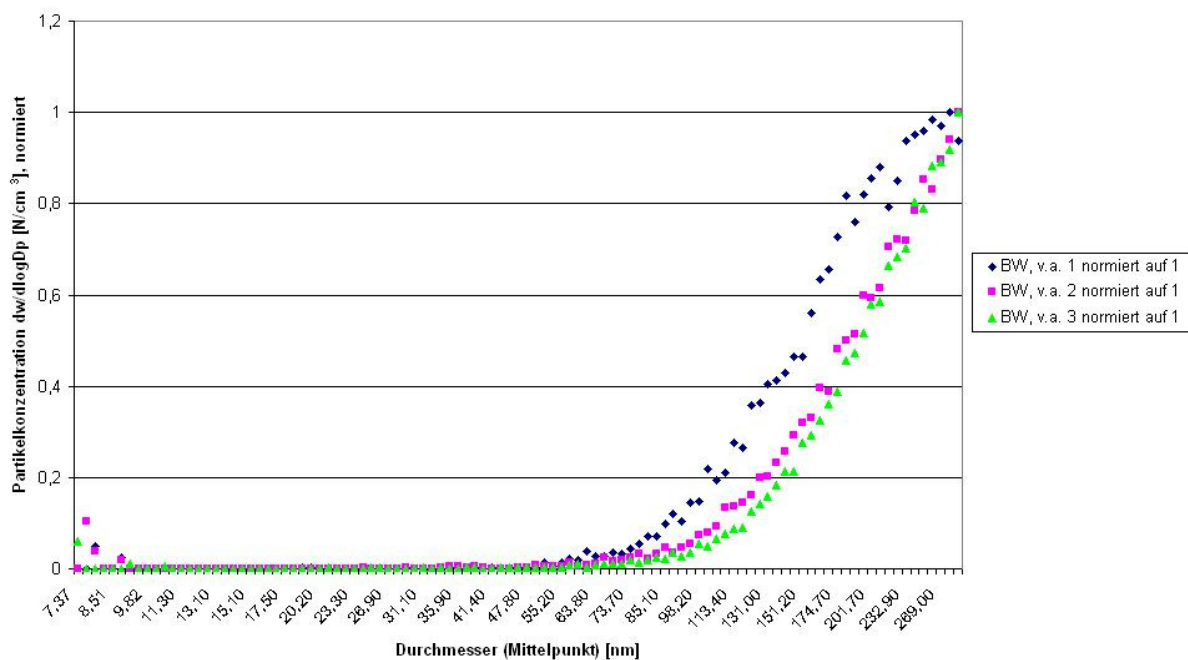


Abb. 22: Partikelgrößenverteilung der voll ausgerüsteten Baumwolle (02/2013) aufgenommen mit SMPS 3936, drei Messungen, normiert

Partikelgrößenverteilung luftgetragener Abrieb, Baumwolle, voll ausgerüstet (5/2013)

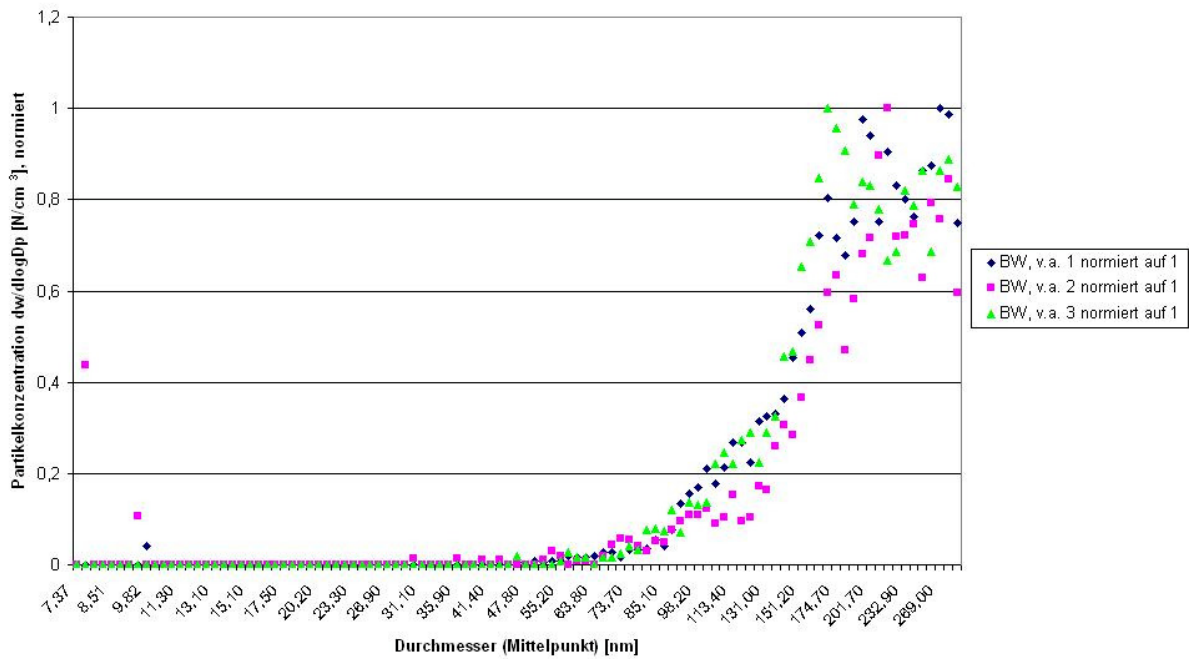


Abb. 23: Partikelgrößenverteilung der voll ausgerüsteten Baumwolle (05/2013) aufgenommen mit SMPS 3936, drei Messungen, normiert

Partikelgrößenverteilung luftgetragener Abrieb, Baumwolle, AgPure 250 ppm

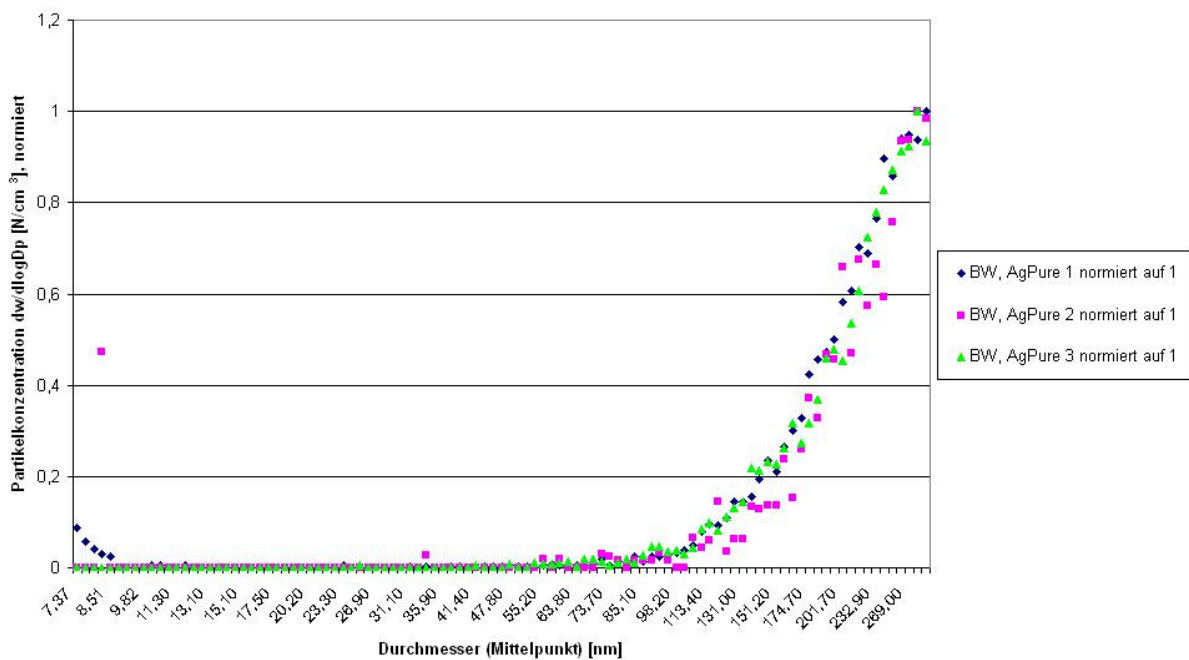


Abb. 24: Partikelgrößenverteilung der nur mit AgPure ausgerüsteten Baumwolle (02/2013) aufgenommen mit SMPS 3936, drei Messungen, normiert

Partikelgrößenverteilung luftgetragener Abrieb Baumwolle, iSys MTX (5g/l)

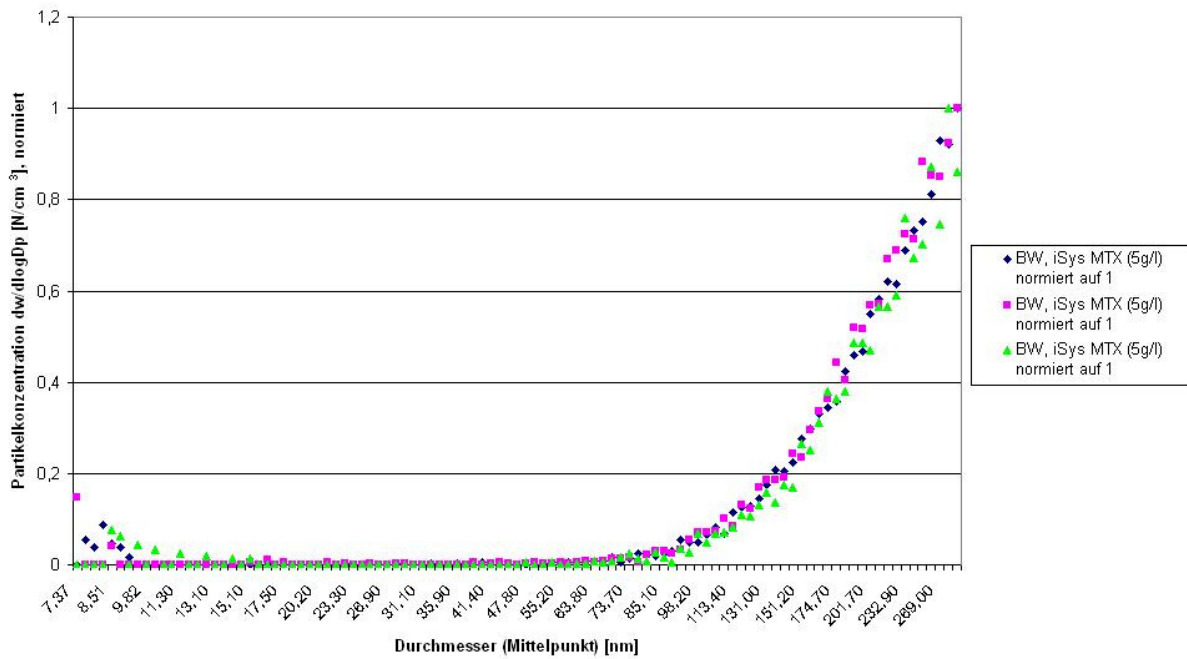


Abb. 25: Partikelgrößenverteilung der nur mit Binder ausgerüsteten Baumwolle (02/2013) aufgenommen mit SMPS 3936, drei Messungen, normiert

Partikelgrößenverteilung luftgetragener Abrieb, Baumwolle, unangerüstet

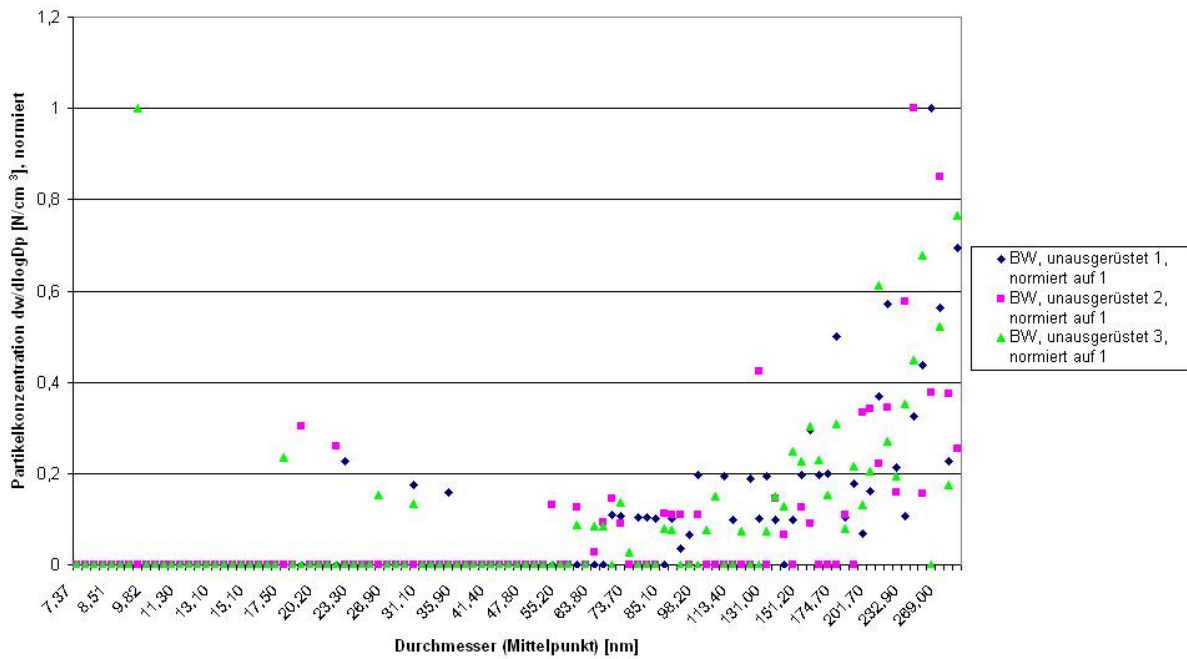


Abb. 26: Partikelgrößenverteilung der unangerüsteten Baumwolle (02/2012) aufgenommen mit SMPS 3936, drei Messungen, normiert

Vergleich Partikelgrößenverteilung Baumwolle

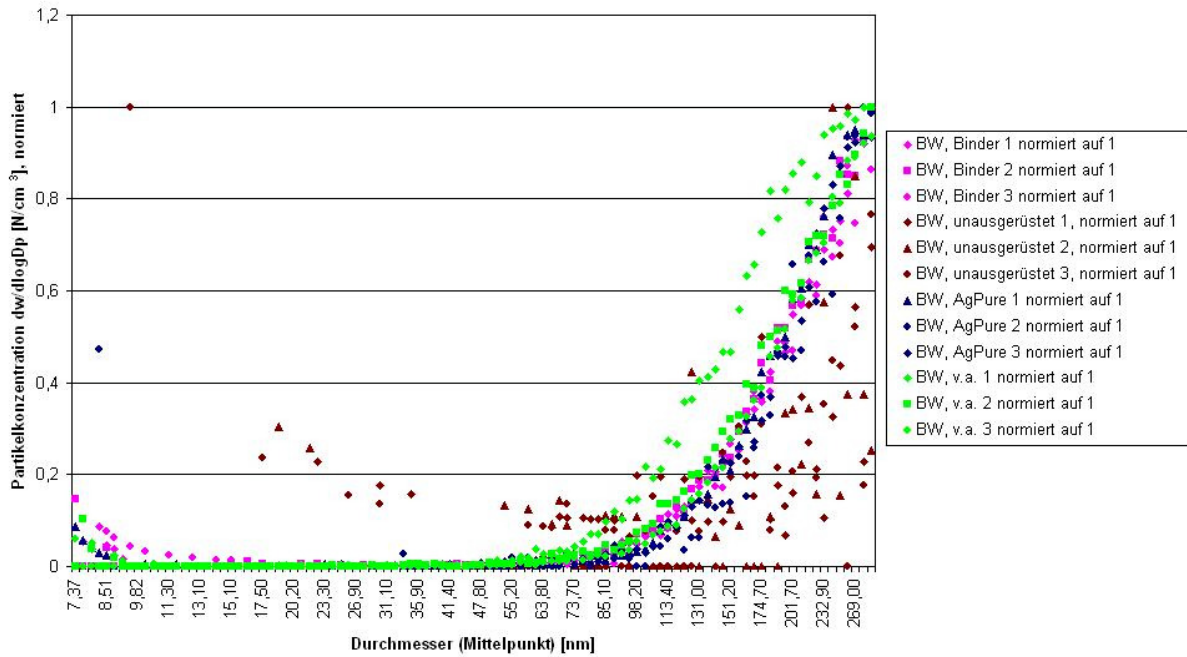


Abb. 27: Vergleich der Partikelgrößenverteilungen der unterschiedlich ausgerüsteten Baumwolltextilien (unangerüstet von 02/2012, ausgerüstet nur mit Binder von 02/2013, ausgerüstet nur mit AgPure von 02/2013, voll ausgerüstet von 02/2013), aufgenommen mit SMPS 3936, jeweils drei Messungen, normiert

Partikelgrößenverteilung, Baumwolle, voll ausgerüstet (2/2012), NanoScan SMPS

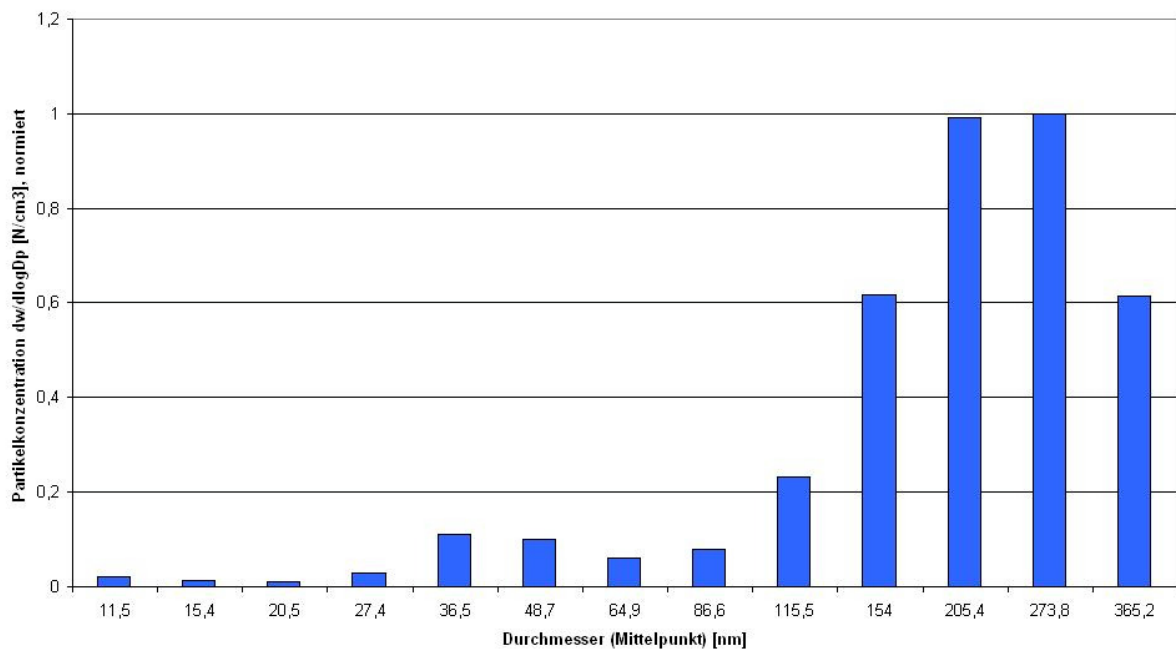


Abb. 28: Partikelgrößenverteilung der voll ausgerüsteten Baumwolle (2/2012) aufgenommen mit NanoScan SMPS, drei Messungen, normiert

1.4 Quantifizierung des Abriebs für die Lebenszyklusanalyse

1.4.1 Masseverlust der Textilien durch Abrieb

Zur Massebestimmung wurden zwei verschiedene Möglichkeiten getestet. In der ersten Variante wurde das Textil vor und nach dem Versuch bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (ca. 2 Std.). Aus der Differenz wurde der Masseverlust bestimmt. Da allerdings auch nach Rücksprache mit dem Projektpartner HI ein Einfluss der Trocknungstemperatur auf die Stabilität des Textils nicht auszuschließen ist, wurde in der zweiten Variante eine Alternative getestet. Hierbei wurde das Prüftextil vor dem Wiegen über 24 Std. in einem Exsikkator bei 63% Luftfeuchtigkeit und 20°C equilibriert.

Die Ergebnisse des ersten Versuchs (Einfachbestimmung mit Textilien vom Februar 2012) sind zu finden in Tabelle 8. Hier ist eine Masseabnahme der voll ausgerüsteten Baumwolle (0,8 %) und der mit nur Binder ausgerüsteten Baumwolle (1,5 %) nach dem Abriebversuch zu erkennen. Dieses entspricht unseren Erwartungen, da bei diesen beiden Textilvarianten vom Februar 2012 in der Vergangenheit auch der höchste luftgetragene Abrieb gemessen werden konnte. Bei Einsatz der zweiten Bestimmungsmethode mit den Textilien unausgerüstet von 02/2012, ausgerüstet nur mit Binder von 11/2013, ausgerüstet nur mit AgPure von 02/2013, voll ausgerüstet von 02/2013) wurden die in Tab. 9 dargestellten Massedifferenzen ermittelt. Es fällt auf, dass die Massedifferenzen teilweise im negativen Bereich liegen und auch kein deutlich höherer Masseverlust für die normalerweise hoch emittierenden Textilien zu beobachten ist. Offensichtlich ist bei dieser Methode die Messunsicherheit zu groß, als dass der sehr geringe Masseverlust dargestellt werden kann. Bei einer wiederholten Messung desselben Textils wurde eine Standardabweichung der Massewerte von 5,4 mg festgestellt.

Tab. 8: Masseverlust nach 1250 Martindale-Scheuertouren der Baumwolltextilien vom Februar 2012 (Bestimmung der Masse jeweils nach Trocknung bei 105°C bis zur Massekonstanz)

Probe	Masseverlust nach 1250 Martindale-Scheuertouren [mg]	Masseverlust in % vom Ausgangsmaterial
Baumwolle, voll ausgerüstet (02/2012)	27,5	0,8
Baumwolle AgPure 250 ppm (02/2012)	0,8	0,02
Baumwolle Binder iSys MTX (11/2012)	48,9	1,5
unausgerüstet (02/2012)	0,6	0,02

Tab. 9: Masseverlust nach 1250 Martindale-Scheuertouren der Baumwolltextilien unausgerüstet von 02/2012, voll ausgerüstet von 02/2013 und 05/2013, ausgerüstet nur mit AgPure von 02/2013 und ausgerüstet nur mit Binder von 11/2013, (Bestimmung der Masse jeweils nach 24 Std. Equilibrierung bei 63 % r.F. und 23 °C)

Probe	Massedifferenz vor und nach Abriebversuch [mg]
Baumwolle, voll ausgerüstet (05/2013)	-2,2
	-7,1
	-3,5
Baumwolle, voll ausgerüstet (02/2013)	-8,5
	7,3
	5,1
Baumwolle AgPure 250 ppm (02/2013)	13,9
	6,3
	12,5
Baumwolle Binder iSys MTX (11/2013)	1,5
	-5,7
	-3,1
unausgerüstet (02/2012)	-0,3
	1,0
	1,6

1.4.2 Silbergehalt des luftgetragenen Abriebs und des groben Abriebs (Liegestaub)

Nachdem die Bestimmung der Massendifferenzen der Textilien vor und nach Abrieb keinen befriedigenden Ansatz zur Datengewinnung für die Lebenszyklusanalyse lieferte, konzentrierte sich das BUI darauf, diese Daten über die Bestimmung des Silbergehalts im Abrieb zu generieren.

In einem ersten Versuch zur Bestimmung des Silbergehalts im Abrieb wurde der Abrieb von Textilien vom Februar 2012 gesammelt. Hierfür wurde an den herkömmlichen Versuchsaufbau eine Waschflasche, die mit H₂O bidest. befüllt ist, angeschlossen. Diese wurde vom Kammerluftstrom durchspült, so dass die feinen, luftgetragenen Partikel in Suspension gelangen. Mit einer Erweiterung dieser Methode wurde auch der gröbere Liegestaub, der am Textil und an Teilen der Martindale haftet, gesammelt. Dieser wurde aktiv mit einer Pumpe, die hinter der Waschflasche angebracht war, angesaugt. Bei diesem Sammelschritt konnte der Reinraumcharakter der Kammer nicht erhalten werden, da hierzu größere Umbaumaßnahmen erforderlich sind. Der feine, luftgetragene Abrieb und der grobe Abrieb wurden getrennt gesammelt und über den Projektpartner ÖKO an den Projektpartner BGR weitergegeben. Die Ergebnisse der Messung finden sich in Tabelle 10.

Tab. 10 Silbergehalt im feinen luftgetragenen Abrieb und im groben Abrieb (Liegestaub), jeweils Abrieb von drei Textilproben (02/2012) in einer Waschflasche gesammelt (Analyse durch den Projektpartner BGR mittels drucklosen Aufschluss mit HNO₃ und Atom-Absorptions-Spektroskopie)

Textil		Silbergehalt [μg]	Standardabweichung [μg]
Baumwolle pur (02/2012)	feine, luftgetragene Fraktion	0,03	0,02
	grobe Fraktion (Liegestaub)	1,07	0,04
Baumwolle, voll ausgerüstet (02/2012)	feine, luftgetragene Fraktion	0,03	0,01
	grobe Fraktion (Liegestaub)	13,45	1,95
Baumwolle Binder iSys MTX (02/2012)	feine, luftgetragene Fraktion	0,12	0,14
	grobe Fraktion (Liegestaub)	2,95	0,18
Baumwolle AgPure 250 ppm (02/2012)	feine, luftgetragene Fraktion	0,03	0,01
	grobe Fraktion (Liegestaub)	14,3	0,12

Wie erwartet findet sich der höchste Silbergehalt in den Proben der Textilien Baumwolle, voll ausgerüstet und Baumwolle, AgPure 250 ppm (02/2012). Unerwartet hoch sind allerdings die Werte für Baumwolle pur (02/2012), grobe Fraktion, und Baumwolle, nur Binder (02/2012), grobe Fraktion. Dieses lässt auf ein Kontaminationsproblem in der Martindale oder den Schläuchen zur Waschflasche schließen, was besonders durch den hohen Fluss (31,5 L/min) beim aktiven Absaugen des groben Liegestaubes bedeutsam wird. Um diesem zu begegnen wurden in der Versuchswiederholung Blindwerte der Martindale ohne Textil, ein Schlauchblindwert und ein Waschflaschen-Blindwert genommen. Durchgehend sehr niedrig sind die Werte der feinen Fraktion der Textilien. Daher wurde in der Versuchswiederholung diese Fraktion nicht mehr gesammelt, da sie für eine Lebenszyklusanalyse im Vergleich zu den Silbergehalten der groben Fraktion unbedeutend ist und in den Größenbereich der Messunsicherheit fällt. Der gesammelte grobe Abrieb der zweiten Versuchsserie mit den Textilien un ausgerüstet von 02/2012, voll ausgerüstet von 02/2013 und 05/2013, ausgerüstet nur mit AgPure von 02/2013 und ausgerüstet nur mit Binder von 11/2013 wurde wiederum zur Analyse an den Projektpartner BGR weitergegeben. Ebenso wurden Proben mit dem groben Abrieb der verschiedenen Polyester-Proben weitergegeben. Die Ergebnisse aus dieser Messserie finden sich in den Tab. 11 und 12.

Für eine vorliegende Kontamination an den Gerätschaften sprechen die bestimmten Silbergehalte der Blindwerte der Martindale, der Schläuche und der Waschflasche (vgl. Tab. 13).

Den höchsten Silbergehalt im Liegestaub weisen die voll ausgerüstete Baumwolle vom Februar 2013 und die nur mit AgPure ausgerüstete Baumwolle vom Februar 2013 auf. Der Silbergehalt beträgt ca. ein Drittel dessen, der in der ersten Messserie gemessen wurde. Dieses liegt daran, dass in der ersten Messserie jeweils der Abrieb von drei Textilproben in einer Waschflasche zusammengefasst wurde, um eine möglichst hohe Konzentration für

mögliche ökotoxikologische Testungen zu erzielen. In der zweiten Messserie wurde nur jeweils der Abrieb einer Textilprobe gesammelt. Der Silbergehalt der voll ausgerüsteten Baumwolle vom Mai 2013 liegt deutlich niedriger. Dieses entspricht den Ergebnissen aus den Messungen der emittierten Gesamtpartikelzahl und der Auswertung der gesammelten Partikel mittels REM. Dieses Textil scheint eine wesentlich höhere Abriebbeständigkeit zu besitzen, als die nominell gleich ausgerüstete Baumwolle vom Februar 2013.

Die Ergebnisse für die unausgerüstete und die nur mit Binder ausgerüstete Baumwolle liegen im Bereich der Messunsicherheit und sind, besonders wenn man den hohen Blindwert bei Absaugen der Martindale-Anlage berücksichtigt, zu vernachlässigen.

Der grobe Abrieb des voll ausgerüsteten Polyester und des nur mit AgPure ausgerüstete Polyester weisen einen Silbergehalt auf, der unterhalb des Silbergehalts des groben Abriebs der Baumwoll-Textilien liegt. Dieses entspricht den Erwartungen, da das Polyester im Vergleich der freigesetzten Gesamtpartikelzahlen eine deutlich höhere Abriebfestigkeit aufweist, als die Baumwolltextilien.

Tab. 11: Silbergehalt im groben Abrieb (Liegestaub) der Baumwolle (unausgerüstet von 02/2012, voll ausgerüstet von 02/2013 und 05/2013, ausgerüstet nur mit AgPure von 02/2013 und ausgerüstet nur mit Binder von 11/2013), jeweils Abrieb von 1 Textilprobe in einer Waschflasche gesammelt

(Analyse durch den Projektpartner BGR mittels drucklosem Aufschluss mit HNO₃ und Atom-Absorptions-Spektroskopie)

Textil		Messung	Silbergehalt [µg]	Mittelwert [µg]	Standardabweichung [µg]
Baumwolle, unausgerüstet	grobe Fraktion (Liegestaub)	1	0,2	0,4	0,3
		2	0,7		
		3	0,4		
Baumwolle, voll ausgerüstet (2/2013)	grobe Fraktion (Liegestaub)	1	3,2	4,1	0,8
		2	4,9		
		3	4,1		
Baumwolle Binder iSys MTX (11/2012)	grobe Fraktion (Liegestaub)	1	0,4	0,4	0,1
		2	0,5		
		3	0,4		
Baumwolle AgPure 250 ppm (2/2013)	grobe Fraktion (Liegestaub)	1	5,6	4,8	0,8
		2	4,9		
		3	4,1		
Baumwolle, voll ausgerüstet (5/2013)	grobe Fraktion (Liegestaub)	1	1,5	1,4	0,3
		2	1,7		
		3	1,2		

Tab. 12: Silbergehalt im groben Abrieb (Liegestaub) der Polyester-Textilien (02/2013), jeweils Abrieb von 1 Textilprobe in einer Waschflasche gesammelt
(Analyse durch den Projektpartner BGR mittels drucklosem Aufschluss mit HNO₃ und Atom-Absorptions-Spektroskopie)

Textil		Messung	Silbergehalt [µg]	Mittelwert [µg]	Standardabweichung [µg]
PES, unausgerüstet	grobe Fraktion (Liegestaub)	1	0,73	0,6	0,1
		2	0,48		
		3	0,58		
PES, voll ausgerüstet	grobe Fraktion (Liegestaub)	1	0,89	2,1	1,4
		2	3,64		
		3	1,63		
PES AgPure 250 ppm	grobe Fraktion (Liegestaub)	1	1,05	1,6	0,6
		2	2,16		
		3	1,64		

Tab. 13: Silbergehalt der Blindwerte (Schlauch, Waschflasche und Martindale)

Blindwert	Messung	Silbergehalt [µg]
Schlauch	1	0,09
Martindale	1	1,26
Waschflasche	1	0,05

1.5 Charakterisierung des groben Abriebs/ Liegestaubs mittels REM/EDX

Von dem gröberen Liegestaub, der nach einem Abriebversuch an dem Textil und der Martindale haften blieb, wurde mittels einer Staubkontaktprobenahme eine Probe genommen. Hierfür wurde ein Stiftprobenteller mit einer leitenden Oberfläche ausgestattet und in den Liegestaub nach Abriebversuch mit einer voll ausgerüsteten Baumwolle vom Februar 2012 gedrückt. Die Charakterisierung der gesammelten Abriebpartikel wurde mittels REM/EDX-Analyse (JSM-6510, JEOL/ x Flash Detector 5010, Bruker) durchgeführt. Aufladungseffekte machen eine Beschichtung des Textils mit Gold unumgänglich. Es wurde allerdings versucht, das Textil in besonders kurzen Beschichtungszeiten mit nur einer dünnen Goldschicht zu beschichten, um das EDX-Signal des Silbers so wenig wie möglich zu überlagern. Es ist allerdings wegen der Beschichtung nicht möglich, einzelne Silbernanopartikel auf den Textilfasern mittels REM abzubilden. Insgesamt sind in ersten Versuchen viele Faserbruchstücke auf dem Stiftprobenteller zu erkennen. Wird ein Mapping mittels EDX durchgeführt, so ist in den meisten Fällen nur ein Signal der Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff zu detektieren (vgl. Abb. 29 a) und b)). Werden an zufällig ausgewählten Positionen Aufnahmen eines EDX-Spektrums durchgeführt, kann vereinzelt ein Silbersignal, das auf Residuen des AgPure zurückzuführen ist, detektiert werden (Abb. 30 a und b).

Eine Möglichkeit Silberpartikel auf den Fasern des groben Liegestaubs sichtbar zu machen und gezielt zu untersuchen, ist die Verwendung eines Rückstreuendetektors (MP-54090, JEOL GmbH). Da der Elementkontrast zwischen Gold und Silber zu gering wäre, um eine Unterscheidung zu ermöglichen, kann die textile Probe in diesem Fall nicht mit Gold

beschichtet werden. Daher können nur sehr kleine Faserbruchstücke, die Aufladungseffekten nicht so stark unterliegen, untersucht werden. Auf diesen ist es mit Hilfe des angeschafften Rückstreuelektronendetektors möglich, Bereiche mit Elementen höherer Ordnungszahl heller darzustellen, und deren Zusammensetzung im Anschluss mittels EDX-Spektroskopie aufzuklären und ggf. Silber zuzuordnen. Abb. 31 a) zeigt einen Ausschnitt eines Faserbruchstückes, der mit dem Rückstreudetektor aufgenommen wurde. Es sind zwei hellere Bereiche zu erkennen, die ein Silbersignal im EDX-Spektrum (Abb. 31 b) und c)) erzeugen. Die Abmessungen dieser Bereiche liegen in der Größenordnung von einigen hundert Nanometern und sind so nicht einzelnen Ag-NP, sondern Agglomeraten zuzuordnen. Einzelne Nanopartikel auf den Faserbruchstücken konnten mit der eingesetzten Methode nicht nachgewiesen werden.



Abb. 29 a): Grober Abrieb (Liegestaub) der voll ausgerüsteten Baumwolle (02/2012), REM, 750x, Sekundärelektronen-Detektor

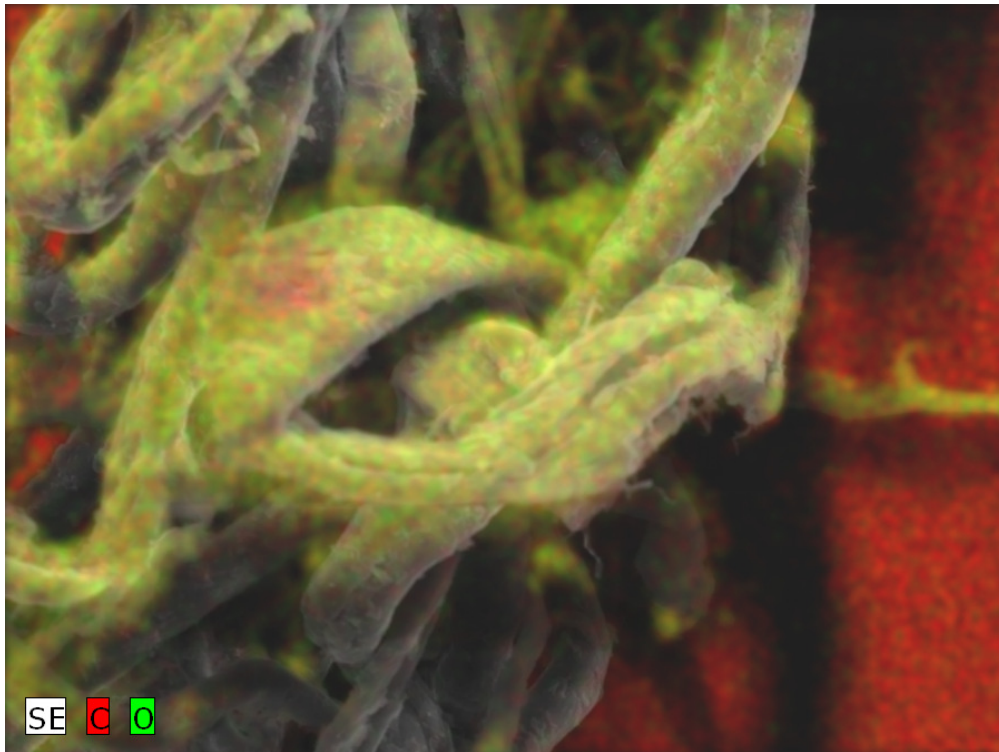


Abb. 29 b): Elementmapping des in Abb. 29 a) gekennzeichneten Bereichs



Abb. 30 a): Grober Abrieb (Liegestaub) der voll ausgerüsteten Baumwolle (02/2012), REM, 700x, Sekundärelektronen-Detektor

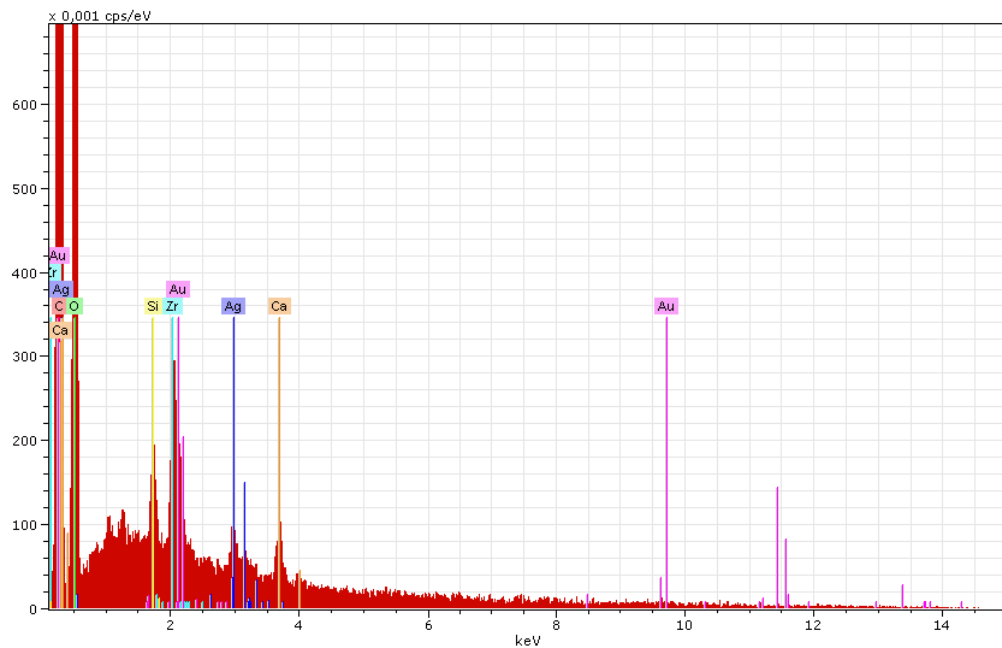


Abb. 30 b): Aufnahme eines EDX-Spektrums auf einem Abriebbruchstück der voll ausgerüsteten Baumwolle (02/2012) (an der grün markierten Position in Abb. 30 a). Deutlich zu erkennen ist das Silber-Signal, was auf Residuen des AgPure zurückzuführen ist

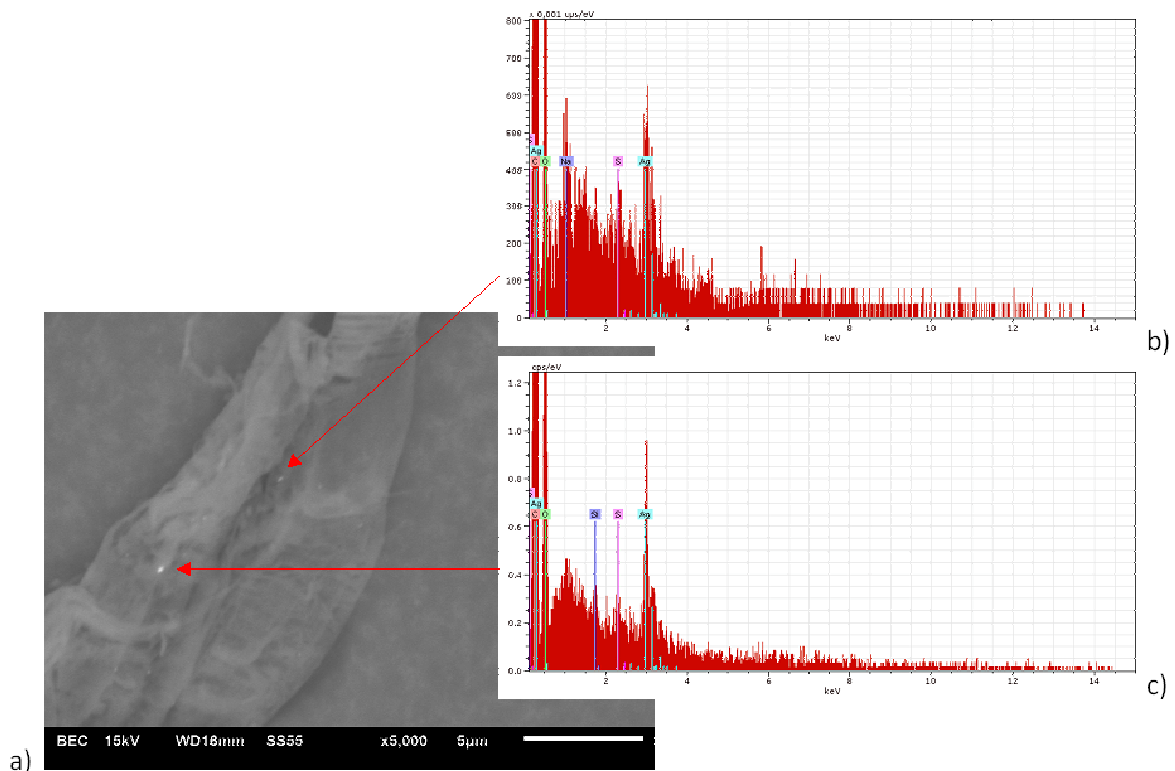


Abb. 31 a) Ausschnitt eines Faserbruchstückes, der mit dem Rückstreudetektor (MP-54090, JEOL GmbH) aufgenommen wurde. Abb. 31 b) und c) EDX-Spektren, die an den mit Pfeilen markierten, helleren Punkten aufgenommen wurden.

1.6 Verlagerung des Ag auf Polyester-Gewebe bei Abrieb

Da bei den Polyester-Textilien (02/2012) mit den getesteten Methoden keine relevante Partikelemission festgestellt werden konnte, wurden die Textilien nach den Abriebsversuchen mittels REM/EDX-Analyse (JSM-6510, JEOL/ x Flash Detector 5010, Bruker) untersucht. Hierbei konnte in ersten Versuchen festgestellt werden, dass eine Verlagerung des Silbers während des Abriebversuchs stattfindet (siehe Abb. 31 a-c)). Bereits optisch ist nach den Abriebversuchen eine deutliche graue Färbung im abgeriebenen Bereich des Polyestertextils festzustellen. Ein Linien-Scan über die Grenze des abgeriebenen Bereichs zeigt, dass das Silbersignal im abgeriebenen Bereich höher ist als in dem nicht abgeriebenen Bereich (vgl. Abb. 31 b)). Dieses lässt auf eine Verlagerung oder Agglomerationsprozesse durch den Abriebprozess schließen.

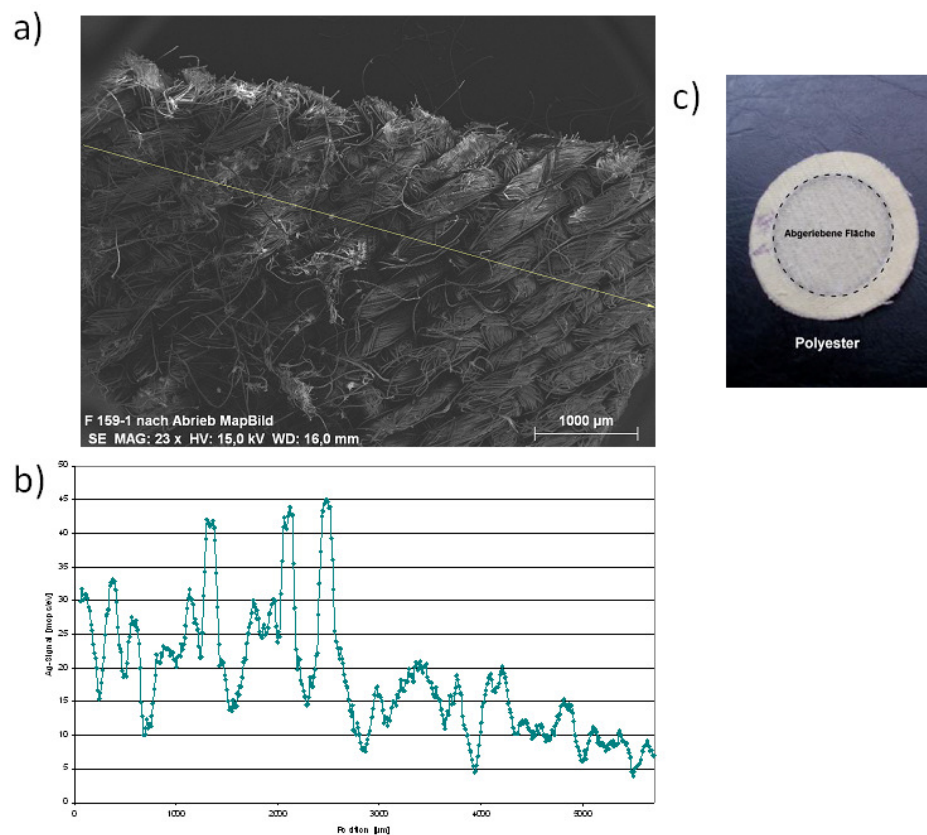


Abb. 32: a) REM-Aufnahme, 23x, Sekundärelektronen-Detektor, Aufnahme eines Ausschnitts eines voll ausgerüsteten Polyester-Gewebes (02/2012), abgerieben. Der Linien-Scan wurde über die Grenze zwischen abgeriebenen Bereich (links) und nicht abgeriebenen Bereich (rechts) geführt. b) Signalhöhe des Silbers in Abhängigkeit von der Messposition. c) Ein abgeriebenes Polyestertextil mit grauer Färbung im abgeriebenen Bereich.

1.7 Zusammenfassung und Fazit

Die Gesamtheit der Ergebnisse legt den Schluss nahe, dass beim Abrieb von mit Nanosilberpartikeln ausgerüsteten Textilien unter Einsatz einer Martindale keine nachweisbare Anzahl einzelner, freier Nanopartikel in die Luft freigesetzt wird. Dieses ist

unabhängig davon ob die Nanopartikel mit Hilfe eines Binders oder pur auf das Textil aufgebracht werden und auf welchen Fasertyp sie aufgebracht werden.

Es konnte bei der freigesetzten Gesamtpartikelzahl (Größenbereich 20 nm – 1 µm) nur eine relativ geringe Freisetzung von Partikeln beobachtet werden. Es konnten maximal max. ca. 300 Partikel/cm³ in der Prüfkammerluft nachgewiesen werden. Unter natürlichen Bedingungen findet sich ein Partikelhintergrund von 2.000 - 10.000 Partikel/cm³, während der Kammerleerwert in der Prüfkammer 0 -1 Partikel/cm³ betrug. Die Partikelkonzentration hob sich für die ausgerüsteten Baumwolltextilien dennoch deutlich vom Blindwert der betriebenen Martindale ohne Reibung von Textilien aneinander ab. Die Partikelemission von unausgerüsteter Baumwolle und ausgerüsteten PES-Textilien lag im Bereich des Blindwerts. Die Partikelemission ausgerüsteter Baumwolle war deutlich höher als die des ausgerüsteten Polyesters. Damit sind die Emissions-Charakteristik und Abriebbeständigkeit abhängig von der Faserart.

Allerdings konnte auch für die vergleichsweise höher emittierenden ausgerüsteten Baumwolltextilien bei Messung der Partikelgrößenverteilung (Größenbereich von 7 nm – 300 nm) keine signifikante Emission im Größenbereich der Primärpartikelgröße (~ 20 nm) oder im Bereich von Agglomeraten zweier Partikel (~40 nm) nachgewiesen werden.

Dies entspricht den Ergebnissen aus der REM/EDX-Analytik, dass bei der mikroskopischen Untersuchung aus der Luft gesammelter Abriebpartikel keine einzelnen Nanopartikel oder Cluster freier Nanopartikel gefunden werden konnten. Es konnten lediglich Nanopartikel nachgewiesen werden, die sich noch im Verbund mit Faserbruchstücken befanden.

Die Messung des Silbergehalts im Abrieb deutet ebenfalls an, dass die Freisetzung des Silbers über abgeriebene Textilbruchstücke erfolgt. Die Nanopartikel verbleiben also im Matrixverbund. Der weitaus größte Teil freigesetzten Silbers findet sich im groben Liegestaub, der nach dem Abriebprozess am Textil oder an Teilen der Martindale haftet.

Die Daten der Silbergehaltsbestimmung wurden dem Projektpartner ÖKO für die Lebenszyklusanalyse zur Verfügung gestellt. Bei einem Probengewicht der abgeriebenen Textilien von ca. 2,3 g und einer Zielausrüstung von 250 ppm sind ca. 575 µg Silber in einer Probe bestehend aus zwei Textilstücken, die aneinander gerieben werden, enthalten. Nach den Ergebnissen aus der Bestimmung des Silbergehalts findet also bei voll ausgerüsteter Baumwolle bzw. nur mit Ag-NP ausgerüsteter Baumwolle ein Silberverlust von ca. 0,7 % – 0,8 % auf den ersten 1250 Scheuertouren statt.

Insgesamt ließ sich aus den Untersuchungen feststellen, dass sich sowohl Textilien nominell gleicher Ausrüstung als auch, im geringeren Maße, Textilproben einer Ausrüstungscharge untereinander uneinheitlich verhalten.

Methodik

Aus den gesammelten Erfahrungen und Ergebnissen wird eine Kombination von Methoden für die Erfassung und Charakterisierung der Partikelfreisetzung aus mit Nanopartikeln ausgerüsteten Textilien als notwendig erachtet.

Es wird eine Partikelzählung mit einer hohen zeitlichen Auflösung benötigt, um Emissionskinetiken darstellen zu können (z.B. der Zeitpunkt, zu dem die Emission beginnt).

Für die Aussage, ob Nanopartikel einzeln, aggregiert oder im Matrixverbund freigesetzt werden, ist eine Sammlung der luftgetragenen Partikel mit anschließender mikroskopischer Analyse nötig. Für die geometrische und chemische Charakterisierung der freigesetzten Partikel wurde die REM/EDX-Analytik eingesetzt. Diese Charakterisierung konnte allerdings im Rahmen des Projekts nur qualitativ erfolgen. Eine quantitative Auswertung über die

REM/EDX-Analytik scheitert an der Tatsache, dass die (Ziel-)Partikel-Größe einzelner Nanopartikel sehr gering ist. Damit ist eine hohe Vergrößerung notwendig um die Zielpartikel abbilden zu können. Damit sind die Bildfeld-Größe und auch die Fläche, die ausgewertet werden kann, sehr niedrig. Zudem ist die Konzentration luftgetragener Partikel in den beschriebenen Abriebversuchen sehr niedrig, so dass insgesamt nur sehr wenige Partikel wiedergefunden werden. Es wurde dennoch eine quantitative Auswertung mittels REM/EDX versucht. Die Ergebnisse gehen tendenziell in die gleiche Richtung wie die Ergebnisse aus den Messungen der Gesamtpartikelzahlen, insgesamt ist die Eignung der REM/EDX-Analytik für eine quantitative Auswertung aber fraglich. Zudem ist auch unklar, inwieweit die Partikelcharakteristik während der Sammlung mittels NAS auf Silicium-Probenträgern und der anschließenden Lagerung durch z.B. Agglomerationsprozesse verändert wird.

Daher sollte zusätzlich eine direkte Messung der Partikelgrößenverteilung der luftgetragenen Partikel während des Abriebexperiments vorgenommen werden. Diese wurde hier realisiert über den Einsatz eines SMPS.

Für die eine Quantifizierung der Silberfreisetzung für eine Lebenszyklusanalyse sehen wir eine Sammlung des luftgetragenen Abriebs und des groben Liegestaubs mit anschließender Bestimmung des Silbergehalts (hier realisiert über die AAS) als sinnvoll an.

2 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplanes

2.1 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

Durch die Teilnahme am Forschungsprojekt UMSICHT erzielte das BUI einen hohen Kompetenz-Gewinn im Bereich der Analytik und Risikobewertung nanotechnologischer Produkte. Der Kompetenzaufbau in diesem Bereich wird als notwendiges Element der marktwirtschaftlichen Überlebensstrategie des BUI gesehen, da es als analytischer Dienstleister in diesem Sektor eine Vorreiterrolle einnehmen muss.

Als Verwertungsmöglichkeit stellte sich die weitere Nutzung der im Rahmen des Projekts angeschafften Investitionsgüter in anderen Fragestellungen (Aerosolforschung) heraus. So konnten mit der Erfahrung und Ausstattung im Bereich partikelfreier Messkammern beispielsweise Fragestellungen zur Partikelemission von Laserdruckern bearbeitet werden. Mittel- bis langfristig ist der Ausbau verschiedener Dienstleistungsangebote geplant. Diese liegen im Bereich der Risikoabschätzung durch Freisetzung nano- und mikroskaliger, - möglicherweise nanopartikelhaltiger - Stäube aus Produkten. Erfassung und Charakterisierung solcher Stäube werden in konkreten Innenraumsituationen bzw. vorbeugend in Emissionsprüfkammern zentrale Bestandteile der Leistung sein.

Im September 2011 wurde ein erster Kundenauftrag zur Untersuchung der Freisetzung von Silber-Nanopartikeln aus einem textilen Medizinprodukt durchgeführt. Die Hersteller von mikrobioziden Nanopartikel-Produkten könnten auch die Zielgruppe einer gemeinsamen Dienstleistung der Projektpartner sein. Diesen könnte ggf. in Zusammenarbeit mit einzelnen der Projektpartner ein jeweils passgenaues Paket zur Bewertung ihres Produkts/ ihrer Produkte im Rahmen der geplanten Anwendungen geboten werden, das bedarfsgerecht sowohl die Expositionserhebung als auch humantoxikologische und/ oder ökotoxikologische Fragestellungen einschließen kann. Größe und Wachstum der Märkte für nanotechnologische Produkte sind sehr groß und es ist zu erwarten, dass über kurz oder lang Gefährdungsabschätzung verpflichtender Bestandteil der Produktion wird. Der Einsatz von

Nanomaterialien in Textilien nahm während der Projektlaufzeit tendenziell ab. Es ist allerdings ein Wiederaufleben auch vor dem Hintergrund der Ergebnisse aus UMSICHT zu erwarten. Vor diesem Hintergrund schätzen wir das Marktpotenzial sehr optimistisch ein.

2.2 Wissenschaftliche-technische Erfolgsaussichten nach Projektende

Eine vordringliche Aufgabe zur Bewertung der Freisetzung von Nanopartikeln aus Textilien oder weiteren Produkten ist eine Absenkung der Nachweisgrenze in Kombination mit einer mikroskopischen Methode. Derzeit können niedrige Konzentrationen aufgrund der geringen Zielpartikelgröße bei Sammlung mittels NAS und Auswertung mittels REM nicht nachgewiesen werden. Es könnten in weiteren Experimenten für eine bessere Wiederfindung freigesetzter Nanopartikel photolumineszente Nanopartikel zur Ausrüstung von Textilien eingesetzt und in die Untersuchungen einbezogen werden. Ergänzend zu den bisherigen Methoden und als Optimierung beim Nachweis geringer Konzentrationen könnte dann eine Lasermikroskopische Methode (Weitfeld/TIRF) zum Einsatz kommen. Durch die Fluoreszenzmarkierung werden auch bei kleinerer Vergrößerung im Lichtmikroskop einzelne Nanopartikel detektierbar, so dass eine größere Probenoberfläche beurteilt werden kann. Hierfür sind entsprechende Methodenmodifikationen für die Probenahme nötig.

Die Ergebnisse des Projekts UMSICHT deuten an, dass die Alterung eines Textils einen Einfluss auf die Freisetzung von Nanopartikeln hat. Daher sollten die im UMSICHT-Projekt eingesetzten Textilien nach künstlicher Alterung weitergehend im Abriebverhalten charakterisiert werden. Vergleichend hierzu sollten Textilien betrachtet werden, in die die Nanopartikel durch Einschmelzen/ Einlagerung eingebracht werden. Auch sollten Variationen der Simulationsmethode durchgeführt werden, um anderen Arten der mechanischen Beanspruchung von Textilien zu prüfen.

3 Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Freisetzung von Nanopartikeln aus Textilien bei mechanischer Beanspruchung

Die Ergebnisse aus dem mittlerweile veröffentlichten Abschlussbericht des Projekts SiNaTex [17] zeigen, dass die in der Textilindustrie üblichen Bindersysteme prinzipiell geeignet sind, eingearbeitete Nanopartikel zu binden und somit die Emission dieser Partikel in Nanopartikelgröße bei mechanischer Belastung zu verhindern. Bei gut abgestimmten Produkten sei die Emission von Nanopartikeln bei ausgerüsteten Textilien mit Nanopartikeln nicht größer als bei den Textilien ohne Ausrüstung. Diese Ergebnisse stimmen gut mit denen des BUI zur Freisetzung von Nanopartikeln aus ausgerüsteten Textilien bei mechanischer Beanspruchung überein, obwohl im Rahmen dieses Projekts eine andere Simulationsmethode verwendet wurde.

Freisetzung von Nanopartikeln aus Textilien beim Waschvorgang

Lorenz et al. [18] haben 2012 die Freisetzung von Silber aus 8 verschiedenen, kommerziell erhältlichen funktionalisierten (Nano)textilien während des Waschvorgangs untersucht. Die Partikel wurden nach ihrer Größe sortiert und mittels Elektronenmikroskopie charakterisiert. Der anfängliche Silbergehalt der Textilien lag zwischen 1,5 und 2925 mg/kg.

Lediglich vier der Textilien entließen während des Waschvorgangs detektierbare Mengen an

Silber. Von diesem lagen 34 – 80% in partikulärer Form größer als 450 nm vor. Die mikroskopische Analyse der Partikel zeigte Ti/Si-AgCl-Nanoverbünde, AgCl-Nanopartikel, große AgCl-Partikel und metallisches Nano-Silber. Lorenz et al. fanden bei drei von vier Textilien, die Silber oberhalb der Nachweisgrenze freisetzen, Silber in agglomerierter Form oder an Matrix gebunden vor. Nur für ein Textil konnten einzelne, freigesetzte Nanopartikel von 10 – 30 nm Größe mittels Elektronenmikroskopie gefunden werden. Die Autoren stellen heraus, dass Aggregation von Nanopartikeln sogar in Waschlösungen, die eigentlich Nanopartikel stabilisieren sollten, ein wichtiger Prozess sei.

Freisetzung von Nanopartikeln aus Verbraucherprodukten

In einer Studie von Golanski et al. [19] wurden verschiedene Methoden zur Generierung von Abrieb an Nanopartikel-haltigen Kunststoffoberflächen untersucht und ihre Effizienz verglichen (u. a. eine Stahlbürste und verschiedene Typen Schleifpapier). Die Sammlung der Partikel erfolgte mittels Niederdruck-Impaktor (ELPI) und Nanometer Aerosol Sampler. Um die Morphologie und Art der Partikel zu charakterisieren, wurde eine Analyse mit TEM (Transmissionselektronenmikroskop) und REM in Kombination mit EDX durchgeführt.

Aufbauend auf der Studie von Hagendorfer et al. [12] untersuchten Quadros et al. verschiedene handelsübliche Hygiene-Sprays, die laut Herstellerangaben Silber-Nanopartikel enthielten [20]. Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung und –anzahlkonzentration in der Versuchskammer erfolgte mithilfe von SMPS, CPC und OPC (Optical Particle Counter). Auf Basis der Laboraten wurde in einem Worst-Case-Szenario hochgerechnet, welche Mengen an Nanosilber beim täglichen Gebrauch der Produkte in die Atemwegssysteme gelangen können. Betont wird die Notwendigkeit von Gebrauchssimulationen als Ergänzung zu Modell-basierten Abschätzungen. Als Auswertungsmethoden werden explizit hochauflösende elektronenmikroskopische Untersuchungen in Kombination mit EDX empfohlen. Des Weiteren wird auf die Notwendigkeit von inhalationstoxikologischen Studien hingewiesen. Göhler et al. verwendeten ein Dremel-Gerät, um Oberflächenbeschichtungen mit verschiedenen zugesetzten Nanopartikeln mechanisch zu beanspruchen [21]. Um die Partikelfreisetzung zu charakterisieren wurden hier folgende Messgeräte eingesetzt: ein FMPS, ein Laser Aerosol Particle Size Spectrometer (LAP) und ein CPC. Es wurde ein ESP eingesetzt, um die freigesetzten Partikel zu sammeln und der Analyse mittels REM zugänglich zu machen. In dieser Studie konnte die Freisetzung nanoskaliger Partikel gezeigt werden. Allerdings war diese Freisetzung unabhängig davon, ob der Oberflächenbeschichtung Nanopartikel als Additive zugesetzt worden waren oder nicht. Auch in dieser Studie konnten keine der zugesetzten Nanopartikel einzeln freigesetzt nachgewiesen werden. Die zugesetzten Nanopartikel fanden sich im Verbund mit Bruchstücken der Oberflächenbeschichtung wieder.

Exposition des Menschen

Ein hohes Expositionspotential des Menschen gegenüber künstlich hergestellten Nanopartikeln besteht an Arbeitsplätzen im Bereich der Produktion und Weiterverarbeitung von Nanopartikeln. Diesbezüglich wurde der Stand der Forschung in einem umfassenden Review von Kuhlbusch et al. dargestellt [16]. Die Veröffentlichung gibt zudem einen Überblick über aktuelle Messverfahren zur Erfassung luftgetragener Nanopartikel. Dabei werden die Methoden klassifiziert entsprechend ihrer Eignung zur Größen- und Zeitauflösung. In einer Diskussion zu den weiterhin bestehenden Herausforderungen in der

Nanopartikelanalytik wird herausgestellt, dass die Kombination von REM und EDX momentan die einzige Möglichkeit ist, die Anwesenheit spezifischer Nanopartikeln eindeutig nachzuweisen. Um klar zwischen dem zu untersuchenden Prozess und möglichen anderen Partikelquellen differenzieren zu können, werden neben realen Messungen am Arbeitsplatz ergänzend Laborsimulationen empfohlen.

Schneider et al. haben ein modellhaftes Konzept zur Abschätzung der inhalativen Exposition gegenüber Nanopartikeln unter Berücksichtigung spezifischer Quellen entwickelt [22]. Dabei werden die Prozesse und Mechanismen analysiert, welche die Exposition beeinflussen. Bei den Quellen wird zwischen den Bereichen Produktion, Weiterverarbeitung, Gebrauch und Abnutzung der Endprodukte (z. B. durch Abrieb) unterschieden, die jeweils unterschiedliche Eigenschaften bzgl. der Partikel-Emissionen zeigen (z. B. Emissionsraten, Partikelgrößenverteilung). In diesem Zusammenhang wird weiterhin diskutiert, dass eine Harmonisierung der experimentellen Messstrategien und eine Bestimmung der relevanten Messgrößen anzustreben ist, um vergleichbare Resultate und eine Datenbank zur Kalibrierung von Modellen zu erhalten.

Exposition von Nanopartikeln in die Umwelt und Risikobewertung

Einige Studien beschäftigten sich in 2010 und 2011 mit der Abschätzung der Gesamtexposition von Nanopartikeln in die Umwelt, z.T. auch in Abgrenzung zur humantoxikologischen Bewertung.

In einem ausführlichen Review erläutern Som et al. [23] Umwelt- und Gesundheitsaspekte verursacht durch Nanomaterialien in Textilien und Fassadenanstrichen. Die Autoren sehen insgesamt ein Gefährdungspotential für die Umwelt und nur ein untergeordnetes Risiko für die menschliche Gesundheit. Es wird jedoch deutlich auf die mangelhafte Datenlage verwiesen. Die Herausforderungen für eine Abschätzung der Nanopartikel-Umweltexposition als Ganzes im Gegensatz zu Einzelversuchen wird in folgender Veröffentlichung diskutiert: Gottschalk und Nowack [24]. Die Modellierung solcher Daten wird dabei als nützliches Werkzeug angesehen. Zudem wird zu einer kritischen Hinterfragung der experimentellen Versuchsaufbauten und zur Überprüfung ihrer Relevanz für die Umweltexposition aufgefordert. Ergänzend wurde in [25] ein Modell zur Abschätzung der Umweltexposition für einzelne Arten von Nanopartikeln vorgestellt. Ebenso wurde ein erster Vorschlag für eine Risikoabschätzung für Silber und Titandioxidpartikel sowie Kohlenstoffnanoröhrchen erarbeitet. Die Ergebnisse geben für Silbernanopartikel Hinweise darauf, dass das Risiko von Umweltschäden hauptsächlich in Oberflächengewässern und Kläranlagenabwasser erhöht ist. Für die Kompartimente Sediment und Boden lagen keine ökotoxikologischen Ergebnisse vor, die ausgewertet werden konnten.

Arvidsson et al. publizierten 2012 eine Studie zur Bewertung des von Silber in Kleidung ausgehenden Umweltrisikos in städtischen Gebieten [26]. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass bei einer hohen Konzentration von Silber in der Kleidung (die eingesetzten Konzentrationen von Silber in Kleidung variieren den Autoren zu Folge über 5 Größenordnungen) eine signifikante Erhöhung des Silbergehalts im Klärschlamm zu erwarten ist und ein toxischer Effekt auf Regenwürmer nicht ausgeschlossen werden kann. Bei einer niedrigen Konzentration von Silber in der Kleidung ist kein negativer Effekt zu erwarten. Sie schlagen daher vor, entweder den Silbergehalt in Kleidung zu regulieren, die Kleidung so zu designen, dass das Freisetzungspotential minimiert wird, oder die Benutzung von silberhaltiger Kleidung zu minimieren. Die Autoren beschreiben, dass weiterer Forschungsbedarf hinsichtlich der Freisetzung von Silber aus Kleidung und dessen Toxizität

bestehe. Arvidsson et al. stützen ihre Kalkulationen auf Daten, die bezüglich der Freisetzung von Silber in das Waschwasser gewonnen wurden.

Eine 2012 veröffentlichte Studie des Dänischen Umweltministeriums [27] beschäftigt sich mit der Bewertung von Nano-Silber in Textilien auf dem dänischen Markt. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass von freigesetztem Nano-Silber aus den getesteten Textilien keine gesundheitlichen Effekte ausgehen und keine negativen Auswirkungen auf die aquatische Umwelt zu erwarten sind. Es wird ebenfalls angemerkt, dass weiterer Forschungsbedarf bestehe. Auch in dieser Studie werden allerdings hauptsächlich die Freisetzungspfade über Waschwasser und Schweiß untersucht.

Lebenszyklusanalysen

Es wurden während der Laufzeit des UMSICHT-Projekts verschiedene Studien zur Lebenszyklusanalyse von Nanomaterialien durchgeführt: Hirschier et al. [28] geben eine Übersicht über Arbeiten, die bisher zur Lebenszyklusanalyse von Nanopartikeln durchgeführt wurden, und schlagen Strategien vor, um noch bestehende Wissenslücken zu füllen. Die Autoren geben an, dass in etwa der Hälfte der von ihnen besprochenen Veröffentlichungen die Nutzungsphase der Nanopartikel nicht mit in Betracht gezogen wurde.

Auch in den anderen Veröffentlichungen finden sich nur wenige Informationen über diese Phase des Lebenszyklus der Nanopartikel. Burkhardt et al. [29] haben eine Studie zu Massenflüssen von Nano-Silber in der Textilindustrie veröffentlicht. Sie legen Schwerpunkte auf die Produktion nanosilberhaltiger Textilien sowie die Entsorgung nanosilberhaltiger Abfälle. Den Lebensabschnitt der Nutzung nanosilberhaltiger Textilien klammern Burkhardt et al. in dieser Veröffentlichung aus. Sie geben an, dass für den Einsatz in Textilien 0,2 t Nano-Silber in 2009 in Europa hergestellt wurden. Bei der Ausrüstung von Textilien mit dem Foulard-Verfahren gelangen nach Angabe der Autoren etwa 1,2 % des Silbers in den Abfall.

Walser et al. [30] nehmen aufgrund ihrer Lebenszyklusanalyse an, dass die Freisetzung von potentiell toxischen Substanzen beim Waschen und Entsorgen von mit Nanomaterialien ausgerüsteten Textilien von geringerer Bedeutung ist. Bedenklicher seien der erhöhte Energieverbrauch (CO₂-Fussabdruck) bei der Produktion ausgerüsteter Textilien und die Gefahr der Umweltverschmutzung bei Abbau des benötigten Silbers.

4 Gesamtliste der Veröffentlichungen und Vorträge

4.1 Erfolgte und eingereichte Veröffentlichungen

Sumowski, C., Claßen, E., *Abschätzung der Umweltgefährdung durch Silber-Nanomaterialien – UMSICHT*, Vortrag, Denkendorfer Nano-Forum, Denkendorf, 2010

Sumowski, C. V., Wasmuth, M., Köhler, M., Weis, N., *Freisetzung von Silbernanopartikeln aus Verbraucherprodukten*, Poster, Workshop „Nachhaltige Nanotechnologie“, Bremen, 2011

Sumowski, C.V., Köhler, M., Siemers, U., Weis, N. (2011): *Freisetzung von Silbernanopartikeln aus Textilien – Erfassung und Charakterisierung in Luft, Staub und Abrieb* (Poster) Clustertreffen der BMBF-Fördermaßnahme NanoCare und nanoNature (DaNa), Frankfurt, 10.-11.05.2011

Graupner, M., Sumowski, C. V., Köhler, M., Siemers, U., Weis, N., *Freisetzung von Silbernanopartikeln aus Textilien - Optimierung des Prüfkammeraufbaus und Referenzmessungen*, Poster, 2. Clustertreffen der BMBF-Fördermaßnahmen NanoCare und NanoNature (DaNa), Frankfurt/Main, DECHEMA, 2012

Graupner, M., *Freisetzung von Silber-Nanopartikeln aus Textilien durch Abrieb – Erfassung und Charakterisierung des luftgetragenen Anteils*, Masterarbeit, Hochschule Bremen - University of Applied Sciences, durchgeführt an der Bremer Umweltinstitut GmbH, 2012

Neuweger, B., Graupner, M., Sumowski, C.V., Köhler, M., Siemers, U., Weis, N. (2012): *Freisetzung von Silbernanopartikeln aus Textilien - Exposition in Luft, Staub und Abrieb* (Poster); Abschluss-Symposium des Promotionskollegs „Toxische Kombinationswirkungen von künstlich hergestellten Nanopartikeln“ nanotoxcom, Bremen, 05.10.2012

Stolz, D. *Untersuchung der Freisetzung von Silber-Nanopartikeln aus Verbraucherprodukten*, Masterarbeit, Hochschule Emden-Leer, durchgeführt an der Bremer Umweltinstitut GmbH, 2013

Neuweger, B., Graupner, M., Sumowski, C.V., Köhler, M., Siemers, U., Weis, N. (2013): *Untersuchungen zur Freisetzung von Ag-Nanopartikeln aus Textilien während des Gebrauchs (Teil 1), Luft, Staub und Abrieb* (Poster), 3. Clustertreffen der BMBF-Fördermaßnahmen NanoCare und NanoNature (DaNa), Frankfurt, 14.01.2013-15.01.2013

Neuweger, B., Graupner, M., Sumowski, C.V., Köhler, M., Siemers, U., Weis, N. (2013): *Untersuchung zur Freisetzung von Ag-Nanopartikeln aus Textilien durch Abrieb* (Vortrag), Nano-Forum 2013, Hohenstein Institute, Bönningheim, 12.12.2013

4.2 Geplante Veröffentlichung

Neuweger, B., Sumowski, Graupner, M., C.V., Köhler, M., Siemers, U., Weis N. (in prep.): *Untersuchungen zur Freisetzung von Nanopartikeln aus funktionalisierten Textilien bei mechanischer Beanspruchung*

Weiterhin ist eine Veröffentlichung zu den Partikelgrößenverteilungen der freigesetzten, luftgetragenen Abriebpartikel in Abhängigkeit der eingesetzten Textilien und der entsprechenden REM/EDX-Analytik geplant. Allerdings ist die Auswahl für ein geeignetes Journal noch nicht getroffen worden. Außerdem ist eine Veröffentlichung zur Lebenszyklusanalyse von Silbernanopartikeln in Zusammenarbeit mit ausgewählten Projektpartnern aus UMSICHT angedacht.

5 Quellen

[1] Woodrow Wilson Datenbank (2008): <http://www.nanotechproject.org>

[2] Navarro, E., Baun, A., Behra, R., Hartmann, N.B., Filser, J., Miao, A., Quigg, A., Santschi, P.H., Sigg, L. (2008): *Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi*. *Ecotoxicology*, 17(5), 372-386

- [3] Filser J., Koehler H., Ruf A., Römbke J., Prinzing A., Schaefer M. (2008): *Ecological theory meets soil ecotoxicology: challenge and chance*. Basic and Applied Ecology, 9, 346-355
- [4] Morones, J.R., Elechiguerra, J.L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J.B., Ramírez, J.T., Yacaman, M.J. (2005): *The bactericidal effect of silver nanoparticles*. Nanotechnology, 16(10): 2346-53
- [5] Hund-Rinke, K., Marscheider-Weidemann, F., Kemper, M. (2007): *Beurteilung der Gesamtumweltexposition von Silberionen aus Biozid-Produkten*. Bericht an das Umweltbundesamt, FKZ 360 04 020
- [6] Lutz H., Brückman R., Koch M. (2009): *Nanotechnologie auf Textilien - Chancen nutzen und Risiken minimieren*. Melliand Textilberichte – European Textile Journal, 90. Jhg. (1-2), S. 39-41
- [7] Vorbau, M., Hillemann, L., Stintz, M. (2009): *Method for the characterization of the abrasion induced nanoparticle release into air from surface coatings*. Journal of Aerosol Science, 40 (3), 209-217
- [8] Mueller, N. C. und Nowack, B. (2008): *Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment*. Environ. Sci. Technol. 42(12): 4447-4453
- [9] Kuhlbusch, T., Nickel, C. (2010): *Emission von Nanopartikeln aus ausgewählten Produkten in ihrem Lebenszyklus*. UBA Texte 52/2010
- [10] Benn, T. M. und Westerhoff, P. (2008): *Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics*. Environmental Science & Technology 42(11): 4133-4139
- [11] Geranio, L., Heuberger, M., Nowack, B. (2009): *The behavior of silver nanotextiles during washing*. Environmental Science and Technology 43(21): 8113–8118
- [12] Hagedorfer, H., Lorenz, C., Kaegi, R., Sinnet, B., Gehrig, R., von Goetz, N., Scheringer, M., Ludwig, C., Ulrich, A. (2010): *Size-fractionated characterization and quantification of nanoparticle release rates from a consumer spray product containing engineered nanoparticles*. Journal of Nanoparticle Research, Vol. 12, Nr. 7, 2481–2494
- [13] Guiot, A., Golanski, L., Tardif, F. (2009): *Measurement of nanoparticle removal by abrasion*. J. Phys.: Conf. Ser. 170, 012014
- [14] Gottschalk, F., Sonderer, T., Scholz, R.W., Nowack, B. (2009): *Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions*. Environ. Sci. Technol., 43, 9216–9222
- [15] Reumann R.-D. (2000): *Prüfverfahren in der Textil- und Bekleidungstechnik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- [16] Kuhlbusch, A. J. T., Asbach, C., Fissan, H., Göhler, D., Stintz, M. (2011): *Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: A review*. Particle and Fibre Toxicology, Vol. 8, p. 22
- [17] ITV Denkendorf (2009): *Abschlussbericht SiNaTex – Sicherheit für Hersteller und Verbraucher zur Nanotechnologie bei Textilien*, Institut für Textil- und Verfahrenstechnik Denkendorf
- [18] Lorenz, C., Windler, L., von Goetz, N., Lehmann, R.P., Schuppler, M., Hungerbühler, K., Heuberger, M., Nowack, B. (2012): *Characterization of silver release from commercially available functional (nano)textiles*. Chemosphere, 89, 817–824
- [19] Golanski, L., Guiot, A., Tardif, F. (2010): *New method for the characterization of abrasion-induced nanoparticle release into air from nanomaterials*. Nanotechnology Vol. 1, S. 720 – 723
- [20] Quadros, M.E., Marr, L.C. (2011): *Silver nanoparticles and total aerosols emitted by nanotechnology-related consumer spray products*. Environ. Sci. and Technol. 45(24): 10713-9
- [21] Göhler, D., Stintz, M., Hillemann, L., Vorbau, M. (2010): *Characterization of Nanoparticle Release from Surface Coatings by the Simulation of a Sanding Process*. Annals of Occupational Hygiene 54, 6, 615-624

- [22] Schneider T., Brouwer D.H., Koponen I.K., Jensen K.A., Fransman W., Van Duuren-Stuurman B., Van Tongeren M., Tielemans E. (2011): *Conceptual model for assessment of inhalation exposure to manufactured nanoparticles*. J Expo Sci Environ Epidemiol. 21(5): 450-63
- [23] Som C., Wick P., Krug H., Nowack B. (2011): *Environmental and health effects of nanomaterials in nanotextiles and facade coatings*. Environment International, Vol. 37, p. 1131-1142
- [24] Gottschalk F., Nowack B. (2011): *The release of engineered nanomaterials to the environment*. Journal of Environmental Monitoring, Vol. 13, p. 1145-1155
- [25] Gottschalk F., Sonderer T., Scholz R. W., Nowack B. (2010): *Possibilities and limitations of modeling environmental exposure to engineered nanomaterials by probabilistic material flow analysis*. Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 29, p. 1036–1048
- [26] Arvidsson, R., Molander, S., Sandén B.A. (2012): *Assessing the Environmental Risks of Silver from Clothes in an Urban Area*. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal
- [27] Danish Ministry of the Environment (2012): *Assessment of nanosilver in textiles on the Danish market*
- [28] Hischier, R. und Walser, T. (2012): *Life cycle assessment of engineered nanomaterials: state of the art and strategies to overcome existing gaps*. Sci. Total Environ. 425: 271-82
- [29] Burkhardt, M., Englert, M., Iten, R. Schärer, S. (2011): *Entsorgung nanosilberhaltiger Abfälle in der Textilindustrie - Massenflüsse und Behandlungsverfahren*. Forschungsbericht, HSR Hochschule für Technik, Rapperswil, Schweiz, im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt, Schweiz
- [30] Walser, T., Demou, E., Lang, D.J., Hellweg, S. (2011): *Prospective environmental life cycle assessment of nanosilver t-shirts*. Environ. Sci. Technol, 45, 4570–4578

III. Erfolgskontrollbericht

Siehe Anlage

IV. Berichtsblatt/ Document Control Sheet

Siehe Anlage