

University of Applied Sciences

HOCHSCHULE
EMDEN·LEER

Untersuchung der Freisetzung von Silber-Nanopartikeln aus Verbraucherprodukten

Praxisphase im:



Bremer
Umweltinstitut[⊕]

Gesellschaft für Schadstoffanalysen
und Begutachtung mbH

Betreuer Umweltinstitut:

Dr. Norbert Weis

Betreuer Hochschule:

Prof. Dr. Gottfried Walker

vorgelegt von:

Dirk Stolz

Zeitraum der Praxisphase:

01.03.2013 - 31.08.2013

Inhaltsverzeichnis

I Erklärung zur Masterarbeit	3
II Abkürzungsverzeichnis	4
III Abbildungsverzeichnis	5
IV Tabellenverzeichnis	10
V Abstract/Kurzfassung	11
1 Einleitung	14
2 Theoretischer Hintergrund.....	16
2.1 Kernbegriffe und Definitionen der Nanotechnologie.....	16
2.2 Gesetzliche Regelungen von Nanomaterialien	18
2.3 Einsatz und Umweltrisiken von Silber-Nanopartikeln	19
2.4 Überblick über die aktuelle Messtechnik.....	21
3 Material und Methoden.....	22
3.1 Probenmaterialien	22
3.2 Prüfkammern.....	25
3.3 Geräte	29
3.4 Probenahmen und Durchführung der Messungen	33
4 Ergebnisse	41
4.1 Projekt Freisetzung von Silber-Nanopartikeln aus Textilien durch Abrieb	41
4.1.1 Gesamtpartikelzahlen des Abriebversuches	41
4.1.2 Verlauf der Partikelanzahlkonzentration.....	45
4.1.3 größenklassifizierende Messung des Abriebaerosols.....	48
4.1.4 Partikelsammlung mittels NAS und REM/EDX-Analyse	53
4.1.5 Gewichtsverlust und Silbergehalt des Grobstaubes	55
4.2 Projekt Freisetzung und Wiederfindung synthetischer Ag-NP aus dem Pflanzenstärkungsmittel Nano-Argentum 10 in der Raumluft und auf Oberflächen .	58
4.2.1 Wischprobenahme und Wiederfindung auf verschiedenen Oberflächen	58
4.2.2 Oberflächenkontaktproben.....	60
4.2.3 Simulation der Freisetzung in Innenraumluft – SMPS, NAS, REM/EDX-Analyse	65
5 Diskussion.....	69
6 Schlussfolgerung und Ausblick.....	75
7 Danksagung.....	76
8 Literaturverzeichnis	77
9 Anhang.....	83

I Erklärung zur Masterarbeit

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Masterarbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Quellen, die im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen wurden, sind durch Angaben der Herkunft kenntlich gemacht.

Bremen, den

Unterschrift

II Abkürzungsverzeichnis

Ag-NP	Silber-Nanopartikel
AN	Aerosol-Neutralisator
BAuA	Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BSE	Backscattered electrons
CPC	Condensation Particle Counter
DMA	Differential Mobility Analyzer
EC	Electrostatic-Classifier
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EFSA	European Food Safety Authority
ELPI	Electrical Low Pressure Impactor
FMPS	Fast Mobility Particle Sizer
GPZ	Gesamtpartikelzahl
Gesamt-WDF	Gesamtwiederfindung
HI	Hohensteiner Institute
ISO	International Organization for Standardization
JRC	Joint Research Center
NAS	Nanometer-Aerosol-Sampler
NP	Nanopartikel
PE-Folie	Polyethylen-Folie
PSM	Pflanzenstärkungsmittel
RAS	Rent a scientist
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SCENIHR	Scientific Committee on Emerging and Newly-Identified Health Risks
UMSICHT	Umweltgefährdung durch Silber-Nanomaterialien: vom chemischen Partikel bis zum technischen Produkt
UBA	Umweltbundesamt
UPC	Ultrafine Particle Counter
SE	Secondary electrons
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
VK	Variationskoeffizient
VO	Verordnung
WDF	Wiederfindung

III Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Volumen- Oberflächenverhältnis von Nanomaterialien.....	14
Abbildung 2: Schema zur Definition von Nanomaterialien	17
Abbildung 3: voll ausgerüstete Baumwolltextilien aus drei unterschiedlichen Chargen	23
Abbildung 4: Nano-Argentum 10.....	24
Abbildung 5: Prüfkammer mit Martindale-Prüfmaschine	25
Abbildung 6: Kammer, in der Wischprobenahmen und Oberflächenkontaktproben zur Wiederfindung des Sprays Nano-Argentum 10 stattfanden	27
Abbildung 7: Prüfkammer zur Simulation der Freisetzung in Innenraumlufte	28
Abbildung 8: P-Trak Ultrafine Particle Counter (UPC, Modell 8525, Fa.TSI).....	29
Abbildung 9: Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS, Modell 3936, Fa.TSI).....	30
Abbildung 10: Nanometer Aerosol Sampler (NAS, Modell 3089, Fa. TSI).....	31
Abbildung 11: REM der Universität Bremen, Fachbereich Geowissenschaften	32
Abbildung 12: Bewegungsablauf der Führungsplatte der Martindale-Maschine	35
Abbildung 13: vollständige Lissajous-Figur	35
Abbildung 14: Schema und Aufbau der Betriebseinheit des Martindale-Prüfgeräts	36
Abbildung 15: Schema der Materialprobenahme (Sanduhrverteilung).....	38
Abbildung 16: Gesamtpartikelzahlen der Kammerblindwerte und Abriebversuche	44
Abbildung 17: Partikelanzahlkonzentration der voll ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013),1. Messung	45
Abbildung 18: Partikelgrößenverteilung der unausgerüstete Baumwolle, 1. Messung	48
Abbildung 19: Partikelgrößenverteilung der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle (November 2012), 1. Messung	49
Abbildung 20: Partikelgrößenverteilung der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 1. Messung	49
Abbildung 21: Partikelgrößenverteilung der nur mit AgPURE ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 1. Messung	50
Abbildung 22: Partikelgrößenverteilung der voll ausgerüsteten Baumwolle, 1. Messung	50
Abbildung 23: Partikelgrößenverteilung der voll ausgerüsteten Baumwolle (Mai 2013), 1. Messung	51
Abbildung 24: Partikelgrößenverteilung des Kammerblindwerts, 1. Messung	51
Abbildung 25: Partikelgrößenverteilung der Partikel in der Raumlufte, 1. Messung	52
Abbildung 26: REM-Aufnahme: voll ausgerüstetes Textil (Februar 2013), SE-Detektor, 5.000x, Übersicht über Matrixbruchstücke	53
Abbildung 27: REM-Aufnahme: voll ausgerüstetes Textil (Mai 2013), QBSD-Detektor, 50.000x, Silberidentifikation	53

Abbildung 28: REM-Aufnahme: voll ausgerüstetes Textil (Mai 2013), EDX-Detektor, 50.358x, Silberidentifikation	54
Abbildung 29: EDX-Spektrum: voll ausgerüstetes Textil (Mai 2013), deutliches Silbersignal	54
Abbildung 30: Silbergehalt des groben Abriebs	57
Abbildung 31: REM-Aufnahme, Oberfläche des Leit-Tabs, SE-Detektor, 5.000x Vergrößerung	61
Abbildung 32: REM-Aufnahme, Oberfläche des Leit-Tabs, SE-Detektor, 50.000x Vergrößerung	61
Abbildung 33: REM-Aufnahme, Kontaktprobe der Glasoberfläche, direkte Probenahme, 100.000x Vergrößerung	62
Abbildung 34: REM-Aufnahme, Kontaktprobe der Glasoberfläche, Probenahme nach 4 Tagen, 100.000x Vergrößerung	62
Abbildung 35: EDX-Spektrum der Kontaktprobe der Glasoberfläche, direkte Probenahme	62
Abbildung 36: EDX-Spektrum der Kontaktprobe der Glasoberfläche, Probenahme nach 4 Tagen	62
Abbildung 37: REM-Aufnahme, Kontaktprobe der PE-Folienoberfläche, direkte Probenahme, 100.000x Vergrößerung	62
Abbildung 38: REM-Aufnahme, Kontaktprobe der PE-Folienoberfläche, Probenahme nach 4 Tagen, 100.000x Vergrößerung	62
Abbildung 39: EDX-Spektrum der Kontaktprobe der PE-Folienoberfläche, direkte Probenahme	63
Abbildung 40: EDX-Spektrum der Kontaktprobe der PE-Folienoberfläche, Probenahme nach 4 Tagen	63
Abbildung 41: REM-Aufnahme, Kontaktprobe der Tapetenoberfläche, direkte Probenahme, 100.000x Vergrößerung	63
Abbildung 42: REM-Aufnahme, Kontaktprobe der Tapetenoberfläche, Probenahme nach 4 Tagen, 100.000x Vergrößerung	63
Abbildung 43: EDX-Spektrum der Kontaktprobe der Tapetenoberfläche, direkte Probenahme	63
Abbildung 44: EDX-Spektrum der Kontaktprobe der Tapetenoberfläche, Probenahme nach 4 Tagen	63
Abbildung 45: REM-Aufnahme, Kontaktprobe der Spanplattenoberfläche, direkte Probenahme, 100.000x Vergrößerung	64
Abbildung 46: REM-Aufnahme, Kontaktprobe der Spanplattenoberfläche, Probenahme nach 4 Tagen, 100.000x Vergrößerung	64
Abbildung 47: EDX-Spektrum der Kontaktprobe der Spanplattenoberfläche, direkte Probenahme	64

Abbildung 48: EDX-Spektrum der Kontaktprobe der Spanplattenoberfläche, Probenahme nach 4 Tagen	64
Abbildung 49: Verläufe der Partikelanzahlkonzentration des Blindwertes und der drei Messungen jeweils direkt und 2 Tage nach dem Sprühen	67
Abbildung 50: Partikelgrößenverteilung der 2. Probe, Messung direkt nach dem Sprühen ...	68
Abbildung 51: Partikelgrößenverteilung der 2. Probe, Messung zwei Tage nach dem Sprühen.....	68
Abbildung 52: Partikelanzahlkonzentration der voll ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 1. Messung	83
Abbildung 53: Partikelanzahlkonzentration der voll ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 2. Messung	83
Abbildung 54: Partikelanzahlkonzentration der voll ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 3. Messung	84
Abbildung 55: Partikelanzahlkonzentration der unausgerüsteten Baumwolle, 1. Messung ..	84
Abbildung 56: Partikelanzahlkonzentration der unausgerüsteten Baumwolle, 2. Messung ..	85
Abbildung 57: Partikelanzahlkonzentration der unausgerüsteten Baumwolle, 3. Messung ..	85
Abbildung 58: Partikelanzahlkonzentration der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle (November 2012), 1. Messung	86
Abbildung 59: Partikelanzahlkonzentration der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle (November 2012), 2. Messung	86
Abbildung 60: Partikelanzahlkonzentration der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle (November 2012), 3. Messung	87
Abbildung 61: Partikelanzahlkonzentration der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 1. Messung	87
Abbildung 62: Partikelanzahlkonzentration der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 2. Messung	88
Abbildung 63: Partikelanzahlkonzentration der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 3. Messung	88
Abbildung 64: Partikelanzahlkonzentration der nur mit AgPURE ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 1. Messung	89
Abbildung 65: Partikelanzahlkonzentration der nur mit AgPURE ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 2. Messung	89
Abbildung 66: Partikelanzahlkonzentration der nur mit AgPURE ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 3. Messung	90
Abbildung 67: Partikelanzahlkonzentration der voll ausgerüsteten Baumwolle (Mai 2013), 1. Messung	90
Abbildung 68: Partikelanzahlkonzentration der voll ausgerüsteten Baumwolle (Mai 2013), 2. Messung	91

Abbildung 69: Partikelanzahlkonzentration der voll ausgerüsteten Baumwolle (Mai 2013), 3. Messung	91
Abbildung 70: Partikelanzahlkonzentration des Kammerblindwerts, 1. Messung	92
Abbildung 71: Partikelanzahlkonzentration des Kammerblindwerts, 2. Messung	92
Abbildung 72: Partikelanzahlkonzentration des Kammerblindwerts, 3. Messung	93
Abbildung 73: Partikelanzahlkonzentration der Raumlufte, 1. Messung	93
Abbildung 74: Partikelanzahlkonzentration der Raumlufte, 2. Messung	94
Abbildung 75: Partikelanzahlkonzentration der Raumlufte, 3. Messung	94
Abbildung 76: Partikelgrößenverteilung der unausgerüstete Baumwolle, 2. Messung	95
Abbildung 77: Partikelgrößenverteilung der unausgerüstete Baumwolle, 3. Messung	95
Abbildung 78: Partikelgrößenverteilung der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle (November 2012), 2. Messung	96
Abbildung 79: Partikelgrößenverteilung der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle (November 2012), 3. Messung	96
Abbildung 80: Partikelgrößenverteilung der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 2. Messung	97
Abbildung 81: Partikelgrößenverteilung der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 3. Messung	97
Abbildung 82: Partikelgrößenverteilung der nur mit AgPURE ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 2. Messung	98
Abbildung 83: Partikelgrößenverteilung der nur mit AgPURE ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 3. Messung	98
Abbildung 84: Partikelgrößenverteilung der voll ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 2. Messung	99
Abbildung 85: Partikelgrößenverteilung der voll ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 3. Messung	99
Abbildung 86: Partikelgrößenverteilung der voll ausgerüsteten Baumwolle (Mai 2013), 2. Messung	100
Abbildung 87: Partikelgrößenverteilung der voll ausgerüsteten Baumwolle (Mai 2013), 3. Messung	100
Abbildung 88: Partikelgrößenverteilung des Kammerblindwerts, 2. Messung	101
Abbildung 89: Partikelgrößenverteilung des Kammerblindwerts, 3. Messung	101
Abbildung 90: Partikelgrößenverteilung der Partikel in der Raumlufte, 2. Messung	102
Abbildung 91: Partikelgrößenverteilung der Partikel in der Raumlufte, 3. Messung	102
Abbildung 92: Partikelgrößenverteilung des Kammerblindwerts, Messung direkt nach dem Sprühen	103
Abbildung 93: Partikelgrößenverteilung des Kammerblindwerts, Messung 2 Tage nach dem Sprühen	103

Abbildung 94: Partikelgrößenverteilung der Probe 1, Messung direkt nach dem Sprühen	104
Abbildung 95: Partikelgrößenverteilung der Probe 1, Messung 2 Tage nach dem Sprühen	104
Abbildung 96: Partikelgrößenverteilung der Probe 2, Messung direkt nach dem Sprühen	105
Abbildung 97: Partikelgrößenverteilung der Probe 2, Messung 2 Tage nach dem Sprühen	105
Abbildung 98: Partikelgrößenverteilung der Probe 3, Messung direkt nach dem Sprühen	106
Abbildung 99: Partikelgrößenverteilung der Probe 3, Messung 2 Tage nach dem Sprühen	106

IV Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Probenmaterial für die Abriebversuche	23
Tabelle 2: Ablauf der Wischprobenahmen	38
Tabelle 3: durchschnittliche Gesamtpartikelzahlen des Tagesblindwerte.....	42
Tabelle 4: durchschnittliche Gesamtpartikelzahlen der Abriebversuche.....	43
Tabelle 5: Merkmale der Konzentrationsverläufe.....	47
Tabelle 6: REM-Auswertung für die Baumwolltextilien.....	54
Tabelle 7: Masseverlust nach 1250 Scheuertouren (Trocknung bei 105 °C bis zur Massenkonstanz)	55
Tabelle 8: Massenverlust nach 1250 Scheuertouren (24 h Equilibrierung bei 63 % r. LF. und 20 °C).....	56
Tabelle 9: Silbergehalt des groben Abriebs (externe Analyse mittels drucklosen Aufschluss mit HNO ₃ und Atom-Absorptions-Spektroskopie)	56
Tabelle 10: Silbergehalt der Blindwerte (Schlauch, Waschflasche und Martindale)	57
Tabelle 11: Wiederfindung des Silbers in den Wischproben in % bei 10x Sprühen.....	59
Tabelle 12: Silbergehalt der Materialprobe in µg/Probe von PE-Folie, Tapete und Spanplatte.....	59
Tabelle 13: Merkmale der größenklassifizierten Partikelverteilung.....	61
Tabelle 14: Gesamtpartikelzahl des Kammerblindwerts und der sechs Messungen (vor und nach dem Sprühen).....	66
Tabelle 15: Merkmale der Partikelgrößenverteilung.....	68
Tabelle 16: Luftfeuchtigkeit, Temperatur und Luftdruck während der Wischprobenahme ..	107
Tabelle 17: Gesamtpartikelzahlen und Temperatur, Druck und Luftfeuchtigkeit vor, direkt nach und 2 Tage nach dem Sprühen	108

V Abstract

Nanotechnology is considered to be of major importance for future society. For a variety of application fields nanomaterials offer promising potential, for example in the area of environmental protection and in the generation of more efficient and innovative products. Silver nano-particles (Ag-NP) are widely used in consumer products especially because of their antibacterial effect. Until today there are only limited data about the behavior and the impact of Ag-NP on the environment and humans. Therefore, the investigation of the toxicity of synthetic Ag-NP and the exposure of humans and the environment are necessary. In this study, several different measurement methods are employed for detection and characterization of airborne Ag-NP.

In this thesis I investigate the release of particles from an organic cotton fabric coated with Ag-NP and an Ag-NP containing tonic for plants. The abrasion process of the organic cotton fabric was performed by an Martindale Tester in a particle-free glass chamber. The test was performed on an organic cotton fabric equipped with AG-NP (250 ppm) and sol-gel-binder, unequipped organic cotton, organic cotton equipped with Ag-NP only and organic cotton equipped with with sol-gel-binder only, respectively.

To investigate the effectiveness of wipesamples on different surfaces (glass, PE foil, wallpaper, chipboard) a defined volume of tonic for plants was squirted in a test chamber and the recovery of silver in the wipe samples was determined. I examined deposits of the spray on the four surfaces using contact specimens. In another attempt the behavior of Ag-NP in indoors was simulated by bringing out a defined volume of spray. An ultra fine particle counter (UPC) and a scanning mobility particle sizer (SMPS) were used to measure the particle number concentration and particle size distribution of airborne particles. The collection of the released particles took place with a nanometer aerosol sampler (NAS). The characterization of the released particles took place by scanning electron microscopy (SEM)- and EDX analysis. The data in the presented work show a significantly increased particle concentration during the abrasion process of the organic cotton fabric compared to the background level. Via REM/EDX a significant number of matrix fragments with Ag-NP, but no single nanoparticles could be detected. The data show a difference between textiles of the same type of equipment regarding their abrasion behavior. The reason for this finding could not be clearly resolved yet.

Silver could be successfully detected via wipe samples and the sampling of surfacecontact with subsequent REM/EDX-analysis. Airborne silver nanoparticles from the spraying of nano spray could not be detected. It is assumed that the concentration of free particles in the air is too small for a detection using NAS.

V Kurzfassung

Der Nanotechnologie wird heute und zukünftig eine erhebliche gesellschaftliche Bedeutung beigemessen. Für eine Vielzahl von Anwendungsfeldern bieten Nanomaterialien vielversprechende Potentiale für die Generierung neuer effizienter und innovativer Produkte. Silber-Nanopartikel (Ag-NP) werden hauptsächlich wegen ihrer antibakteriellen Wirkung in zahlreichen Verbraucherprodukten eingesetzt. Über das Verhalten und den Einfluss auf die Umwelt und den Menschen von freigesetzten Ag-NP sind noch keine gesicherten Kenntnisse vorhanden. Neben der Untersuchung einer möglichen Toxizität von synthetischen Ag-NP ist die Exposition von Mensch und Umwelt von entscheidender Bedeutung für eine Gefährdungsabschätzung. Dem Aufnahmepfad von Ag-NP über die Lunge wird die meiste Bedeutung zugewiesen. In dieser Veröffentlichung wurden verschiedene Messmethoden angewandt, um freie in der Luft suspendierte Ag-NP nachzuweisen und zu charakterisieren. Es wurden Freisetzungsstudien an einem mit Ag-NP ausgerüsteten Baumwolltextil und an einem Ag-NP-haltigen Pflanzenstärkungsmittel durchgeführt.

Der Abriebprozess der Baumwolltextilien fand mittels Martindale-Prüfgerät in einer partikelfreien Kammer statt. Vergleichend zu dem mit Ag-NP (250 ppm) und Sol-Gel-Binder voll ausgerüsteten Baumwolltextil wurden jeweils die Textilien nur mit Ag-NP und nur mit Binder und das unausgerüstete Textil untersucht. Um die Effektivität von Wischprobenahmen auf verschiedenen Oberflächen (Glas, PE-Folie, Tapete, Spanplatte) zu untersuchen, wurde ein definiertes Volumen des Pflanzenstärkungsmittels in eine Versuchskammer gebracht und die Wiederfindung des Silbers in den Wischproben bestimmt. Ablagerungen des Sprays auf den vier Oberflächen wurden mit Hilfe von Kontaktproben untersucht. In einem weiteren Versuch wurde das Verhalten von Ag-NP in Innenraumluft durch das Ausbringen eines definierten Volumens des Sprays simuliert.

Um Erkenntnisse über eine mögliche Freisetzung der luftgetragenen Ag-NP zu gewinnen wurden ein Ultrafine Particle Counter (UPC) und ein Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) zur Messung der Partikelanzahlkonzentration und der Partikelgrößenverteilung genutzt. Die Sammlung freigesetzter Partikel erfolgte mit einem Nanometer Aerosol Sampler (NAS). Die Charakterisierung der freigesetzten Partikel fand mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und EDX-Analyse statt.

In der vorliegenden Arbeit wurde im Vergleich zu den durchgeführten Hintergrundmessungen beim Abriebprozess des Baumwolltextils eine deutlich erhöhte Partikelkonzentration festgestellt. Die gewonnen Messdaten lassen ein unterschiedliches Abriebverhalten von Textilien gleicher Ausrüstungsart erkennen. Gründe für das unterschiedliche Abriebverhalten konnten nicht eindeutig geklärt werden. Zudem konnte via REM/EDX zwar eine bedeutende Anzahl von Matrixbruchstücken mit Ag-NP, aber keine einzelnen freigesetzten

Silbernanopartikel nachgewiesen werden. Zur Erfassung von Nanopartikeln wurden Wisch- und Oberflächenkontaktprobenahmen mit anschließender REM/EDX-Analyse erfolgreich durchgeführt. Der Nachweis einzelner Silber-Nanopartikeln in der Luft beim Versprühen des Nanosprays konnte nicht erbracht werden. Es ist davon auszugehen, dass die Konzentration der freien Partikel im Luftraum zu gering für einen Nachweis mittels NAS ist.

1 Einleitung

Der Nanotechnologie wird heute und für die Zukunft eine erhebliche gesellschaftliche Relevanz beigemessen. Sie hat in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen und gilt als eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts [1].

Der Begriff Nanotechnologie umschreibt alle Technologien und Verfahren, die Nanomaterialien, d.h. Materialien im Größenbereich von etwa 1 nm bis 100 nm, verwenden [2]. Die Bandbreite nanoskaliger Materialien reicht von einzelnen Nanopartikeln über Nanofasern bis hin zu komplexen Nanostrukturen. Die Vorsilbe „Nano“ stammt aus dem Griechischen (nanos = Zwerg) und entspricht der SI-Einheit 10^{-9} .

Die Nanotechnologie stellt eine Querschnittstechnologie dar [1]. Sie findet vielfältige Einsatzmöglichkeiten, besonders in der Mikroelektronik und Informationstechnik, Farb- und Lackindustrie, Textilindustrie, Kosmetik, Medizin, Pharmazie, Lebensmittelindustrie. Es wird prognostiziert, dass Nanomaterialien in den verschiedensten Anwendungsbereichen hocheffiziente und ressourcenschonende Produktionstechniken und Produkte hervorbringen werden, die dem Menschen und der Umwelt neue Chancen eröffnen. Synthetisch hergestellte Nanomaterialien sollen das Potential besitzen, globalen Problemen, wie z.B. dem Klima- und Umweltschutz oder der Energieversorgung entgegenzuwirken. Neben Chancen bergen Nanomaterialien aber auch mögliche Risiken. Gründe eines möglichen Risikos liegen vor allem in den sehr großen Oberflächen/Volumen-Verhältnissen von Nanomaterialien, die zu einer erhöhten chemischen Reaktivität und veränderten physikalischen Eigenschaften im Vergleich zu größeren Partikeln des gleichen Materials führen (vgl. Abb. 1). Zudem weisen Nanomaterialien ein besonderes Verhalten im Körper auf, z.B. die Überwindung biologischer Barrieren und eine mögliche Akkumulation [3].

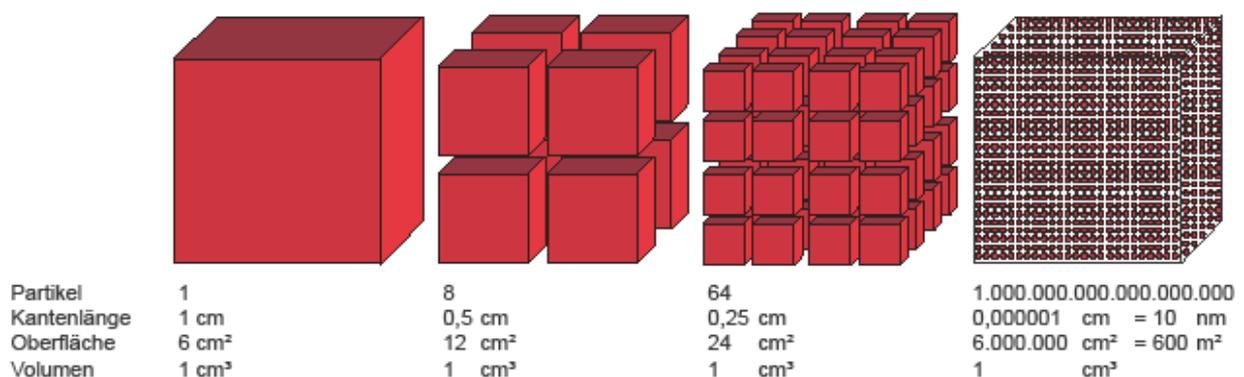


Abb.: 1: Volumen- Oberflächenverhältnis von Nanomaterialien [4]

Bei einer Bewertung des von Nanomaterialien ausgehenden Risikos sind jedoch noch viele Fragen offen. Nanomaterialien stellen aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung keine homogene Stoffgruppe dar, so dass gewonnene Erkenntnisse über ein konkretes Nanomaterial nicht auf ein anderes übertragbar sind. Zum jetzigen Zeitpunkt liegen für eine abschließende Risikobewertung zu wenig gesicherte wissenschaftliche Erkenntnisse über die spezifischen Wirkungen und die toxikologischen Eigenschaften von Nanomaterialien vor. Neben der möglichen Toxizität sind die Toxikokinetik und das Expositionsverhalten von Nanomaterialien, welches in dieser Arbeit untersucht wird, nicht eindeutig geklärt.

Um herauszufinden wo und unter welchen Bedingungen NP freigesetzt werden, betrachtet man den Lebenszyklus eines Produktes. In jedem Lebenszyklusabschnitt, von der Partikelherstellung bis zum Recycling des Produktes, können NP freigesetzt werden. Als für den Menschen relevante Expositionspfade von Nanomaterialien gelten die Atmung (inhalativ), der Verdauungstrakt (oral) und die Haut (dermal). Insbesondere in der Luft fein verteilte NP können über den Atemtrakt in den menschlichen Organismus gelangen [5].

Die geringe Datenlage über die luftgetragene Fraktion von NP und der vermehrte Einsatz von Ag-NP in Konsumprodukten motivierten dazu, in der vorliegenden Masterarbeit die Freisetzung von Silber-Nanopartikeln aus Verbraucherprodukten zu untersuchen.

Im Rahmen des UMSICHT-Projekts erfolgte am Bremer Umweltinstitut eine Simulation der Nutzungsphase von Textilien, die mit Silber-Nanopartikeln ausgerüstet sind, um Erkenntnisse über eine mögliche Emission der Ag-NP über den Luftpfad zu gewinnen. In der vorliegenden Arbeit wurden parallel zur Charakterisierung und Quantifizierung des feinen, luftgetragenen Abriebs, Daten zum Masseverlust des abgeriebenen Textils und zum Silbergehalt des Abriebs für eine Lebenszyklusanalyse erhoben.

In einem zweiten Projekt wurden am Bremer Umweltinstitut Expositionsstudien an einem Ag-NP-haltigen Pflanzenstärkungsspray durchgeführt. Um Informationen über die Exposition der Ag-NP zu gewinnen wurden in der vorliegenden Arbeit Wisch- und Oberflächenkontaktprobenahmen angewendet und mit geeigneten analytischen Methoden kombiniert. Weiterhin wurden verschiedene Technologien eingesetzt, um sowohl freigesetzte, luftgetragene Partikel zu quantifizieren (SMPS, CPC) als auch die Partikel zu sammeln (NAS) und zu charakterisieren (REM/EDX).

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Kernbegriffe und Definitionen der Nanotechnologie

In den vergangenen Jahren wurde eine internationale Vornorm erarbeitet, die relevante Kernbegriffe der Nanotechnologie beinhaltet. Die Begriffsdefinition „Nanomaterial“ orientiert sich aktuell am Vorschlag der ISO (International Organization for Standardization). Demnach handelt es sich bei „Nanomaterialien“ um Materialien mit einem oder mehreren äußeren Dimensionen oder mit einer inneren Struktur oder Oberflächenstruktur im Größenbereich von etwa 1 nm bis 100 nm. [2, 6]

Eine Empfehlung zur Definition von „Nanomaterialien“ hat die Europäische Kommission am 18.10.2011 veröffentlicht. Nanomaterialien werden darin beschrieben als: „ein natürliches, bei Prozessen anfallendes oder hergestelltes Material, das Partikel in ungebundenem Zustand, als Aggregat oder als Agglomerat enthält, und bei dem mindestens 50 % der Partikel in der Anzahlgrößenverteilung ein oder mehrere Außenmaße im Bereich von 1 nm bis 100 nm haben.

In besonderen Fällen kann der Schwellenwert von 50 % für die Anzahlgrößenverteilung durch einen Schwellenwert zwischen 1 % und 50 % ersetzt werden, wenn Umwelt-, Gesundheits-, Sicherheits- oder Wettbewerbserwägungen dies rechtfertigen [7].“

Als Grundlage dieser Empfehlung dienen wissenschaftliche Gutachten der SCENIHR (Scientific Committee on Emerging and Newly-Identified Health Risks) und der JRC (Joint Research Center) [8, 9]. Die Empfehlung der Kommission basiert, ungeachtet der von Nanomaterialien ausgehenden Gefahren und Risiken, ausschließlich auf der Größe eines Materials. Nach Meinung des SCENIHR stellt die Größe von Nanomaterialien die am besten geeignete Messgröße dar [7]. Aufgrund des technologischen und wissenschaftlichen Fortschritts wird die Definitionsempfehlung, insbesondere auf den Schwellenwert von 50 % der Anzahlgrößenverteilung, bis Dezember 2014 überprüft und möglicherweise aktualisiert. Die in Abb. 2 einzusehende Übersicht zeigt, dass „Nanomaterialien“ weiter in „Nanoobjekte“ oder „Nanostrukturiertes Material“ unterteilt werden.

„Nanostrukturierte Materialien“ wie z.B. Nanokomposite oder nanostrukturiertes Pulver besitzen eine innere nanoskalige Struktur oder eine Oberflächennanostruktur [6]. „Nanoobjekte“ hingegen sind Materialien mit einem, zwei oder drei Außenmaß(en) im Nanomaßstab. Davon abhängig gibt es drei grundlegende Formen von Nanoobjekten: Nanopartikel, Nanofaser und Nanoplättchen. Da Nanoobjekte selten isoliert vorkommen, sind weitere Begriffe wie Partikel, Agglomerat oder Aggregat definiert [6].

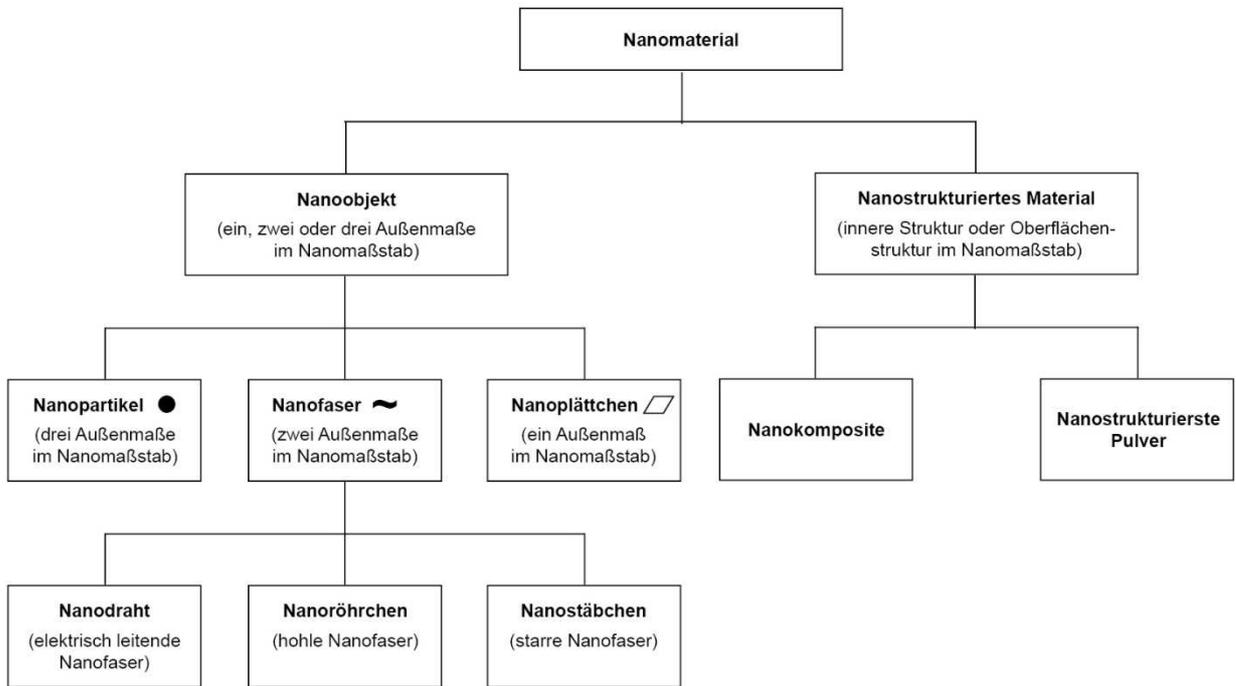


Abb. 2: Schema zur Definition von Nanomaterialien [2, 6]

2.2 Gesetzliche Regelungen von Nanomaterialien

Nanomaterialien werden in den verschiedensten Produkten angewendet. Die Verwendung ist dabei je nach Einsatzbereich reguliert. Im Folgenden werden die verschiedenen Einsatzgebiete von Nanomaterialien, insbesondere von Ag-NP und die entsprechenden Regularien beschrieben.

Die seit dem 1. Juni 2007 in Kraft getretene EU-Chemikalienverordnung (EG) Nr. 1907/2006 REACH (Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals) regelt die Zulassung und das Inverkehrbringen von Chemikalien. Bereits heute beinhaltet die REACH-Verordnung Nanomaterialien als chemische Stoffe. Die spezifischen Eigenschaften von Nanomaterialien werden in den bestehenden Regelungen jedoch noch nicht ausreichend berücksichtigt. Ein neues Konzept für eine vorsorglichere REACH-VO von Nanomaterialien wurde von den deutschen Bundesbehörden BAuA (Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung) und UBA (Umweltbundesamt) vorgelegt [10]. Es ist geplant, zukünftig die nanoskalige Form eines chemischen Stoffes inklusive dessen gesundheitsschädigenden Potentials, Bewertung und Dokumentation mit dem identischen Basismaterial gemeinsam anzugeben. Bisweilen gibt es weder für ultrafeine noch für Nanopartikel gesundheitsbasierte Grenzwerte [11]. Nanoskalige Inhaltsstoffe müssen gegenwärtig in der Bestandteilliste mit dem Zusatz „Nano“ gekennzeichnet werden [12]. Für Ag-NP in Kosmetika gilt die Kosmetikverordnung (EC) No 1223/2009. Demnach müssen ab dem 11. Juli 2013 kosmetische Mittel, die Nanomaterialien enthalten, vor dem Inverkehrbringen gemeldet werden. Nach Artikel 16 der Kosmetikverordnung (EC) No 1223/2009 wird von der Europäischen Kommission bis Anfang 2014 ein Katalog aller in den Verkehr gebrachten Nanomaterialien in kosmetischen Mitteln veröffentlicht [13].

Im Lebensmittelsektor werden Ag-NP bisher nach der Verordnung (EC) No 258/97 über neuartige Lebensmittel und neuartige Lebensmittelzutaten nicht explizit genannt [14]. Die EFSA (European Food Safety Authority) hat bisher noch keine Bewertung gegenüber Ag-NP in Lebensmitteln durchgeführt. Nach Artikel 18 der Lebensmittelinformationsverordnung (EU) 1169/2011 werden Nanomaterialien in Lebensmitteln ab dem 13.12.2014 kennzeichnungspflichtig [15]. Da es sich bei Ag-NP um ein Bakterizid handelt, fällt es unter die Anfang 2013 umgesetzte neue Biozidverordnung (EC) 528/2012. Der Einsatz von Ag-NP in Textilien ist derzeit weder national noch international reguliert. Ferner gibt es keine Melde- oder Zulassungspflicht von nanoskaligem Silber in Textilien.

2.3 Einsatz und Umweltrisiken von Silber-Nanopartikeln

Nanosilber zählt mit ca. 30 % zu dem in verbrauchernahen Produkten am häufigsten verwendete Nanomaterial [16]. In der im Jahre 2011 veröffentlichten Datenbank des Woodrow Wilson International Center for Scholars über die global registrierten Verbraucherprodukte mit Nanomaterialien enthalten 313 der insgesamt 1317 aufgeführten Produkte Silber [17]. Zwischen 11,9 und 49,5 % der gesamten, globalen Nanosilberproduktion werden für Textilprodukte genutzt [18]. Der Einsatz in verbrauchernahen Produkten, u.a. Funktions- und Bekleidungstextilien (Socken, Funktionssportwäsche, Schuhe, Unterwäsche und medizinischen Textilien) sowie in einigen Sprayprodukten ist in der bakteriziden und fungiziden Wirkung des Silbers begründet. Durch den Einsatz von Ag-NP wird der typische Schweißgeruch, der durch bakterielle Zersetzung der Drüsenflüssigkeit in Verbindung mit Hauttalg entsteht, verhindert. Die antimikrobielle Wirkung geht dabei von den von der Oberfläche des elementaren Silbers gelösten Ag^+ -Ionen aus [18]. Ag^+ ist ein sehr reaktives Kation und besitzt eine hohe Bindungsaffinität zu Anionen. Die ebenfalls vorkommenden Ag^{2+} - und Ag^{3+} -Ionen sind biologisch unwirksam und bilden unlösliche, nicht bioverfügbare Komplexe. Am häufigsten ist Silber elementar oder in der Oxidationsstufe +I vorzufinden. Im Gegensatz zu mikroskaligen Materialien geben Nanomaterialien über einen langen Zeitraum kontinuierlich Ionen ab. Ag-NP besitzen die Fähigkeit in Zellen zu penetrieren und zellulären Schaden anzurichten [16]. Durch Reaktion der Ag^+ -Ionen mit schwefelhaltigen Proteinen und Aminosäuren der Zelle bildet sich ein schwerlösliches Mercaptid, das Funktionen der Proteine blockiert und schließlich zum Absterben der Zelle führen kann. Die akute Toxizität von Silber ist abhängig von der Verfügbarkeit der freien Silberionen, welche hauptsächlich beim Kontakt mit Wasser freigesetzt werden. Ebenfalls verhindern freigesetzte Ag^+ -Ionen die Aufnahme von Calcium und Zink, die für die Vermehrung der Mikroorganismen notwendig sind. Über das Verhalten und den Einfluss auf die Umwelt von Ag-NP sind noch keine gesicherten Kenntnisse vorhanden [16].

Für nanoskaliges Silber liegen bislang nur rudimentär toxikologische Daten vor. Es ist noch ungeklärt, ob die Toxizität ausschließlich auf die freien Ag^+ -Ionen zurückzuführen ist oder ob nanoskaliges Silber selbst toxisch wirken kann [19]. Insbesondere fehlen Langzeitstudien, die die chronische Toxizität des Silbers behandeln. Es ist nicht eindeutig geklärt, welches Risiko Ag-Nanomaterialien für die Umwelt und die menschliche Gesundheit darstellen [20]. Das Risiko ist eine Funktion abhängig von der Exposition und der toxischen Wirkung [21].

$$\text{Risiko} = f(\text{Exposition} \times \text{Toxizität})$$

Einige Studien zeigen die toxische Wirkung von Nanosilber durch inhalative Exposition, die zu Entzündungen in der Lunge führen kann [22, 23]. Die in der Luft fein verteilten NP gelangen über den Atemtrakt in den menschlichen Organismus und akkumulieren dort. Weitere Studien stellen dar, dass aus Verbraucherprodukten freigesetzte Ag-NP Auswirkungen auf Mikroorganismen in Gewässern [16] und auf die Nitrifikationsleistung des Belebtschlamm in Kläranlagen haben können [24]. Nach Ratte [25] gehören Ag⁺-Ionen zu den toxischsten Metallionen für Mikroorganismen im Wasser. Eine Freisetzung von Ag-NP und Ag-Ionen kann durch das Waschen von mit nanoskaligen Silber ausgerüsteten Textilien stattfinden. In Textilien werden Ag-NP entweder direkt in die Faser integriert oder durch Bindersysteme auf die Faser aufgebracht. Die NP können dabei auf unterschiedlicher Weise an Textilmaterialien gebunden sein (kovalente Bindung, ionische Bindung, Wasserstoffbrücken-Bindung oder van-der-Waals-Bindung) [26]. Benn und Westerhoff zeigten, dass mit Ag ausgerüstete Socken einen Verlust von bis zu 100% des Silbers nach vier Waschgängen aufweisen können [27].

2.4 Überblick über die aktuelle Messtechnik

Eine Voraussetzung, um der wachsenden Bedeutung der Nanotechnologie gerecht zu werden, ist die analytische Erfassbarkeit von NP. Da die Inhalation als Hauptaufnahmepfad von NP in den menschlichen Organismus gilt, ist die Überwachung luftgetragener Partikel ein zentraler Punkt [11].

Es ist zwischen sammelnden und zählenden Gerätetypen zu unterscheiden. Zu den sammelnden Geräten gehören elektrische Kaskadenimpaktoren (Electrical Low Pressure Impactor, ELPI) oder Nanometer Aerosol Sampler (NAS). Im elektrischen Kaskadenimpaktor werden die emittierten Aerosolteilchen entsprechend ihrem aerodynamischen Durchmesser abgeschieden. Der NAS, ein elektrostatischer Präzipitator, scheidet in Abhängigkeit vom vorgeschalteten Impaktor selektiv geladene Aerosolpartikel ≤ 1000 nm auf einem leitfähigen Substrat ab. Das Verfahren beruht auf der unipolaren Aufladung der Partikel mit anschließender Abscheidung auf einem Probenträger mithilfe eines elektrischen Feldes [28]. Die zählenden Messgeräte lassen sich in zwei Geräteklassen aufteilen. Zum einen kleine handliche Messgeräte, die die Gesamtanzahlkonzentration in einem bestimmten Größenbereich liefern. Zum anderen größere stationäre Messgeräte, die eine größen aufgelöste Messung ermöglichen. Die Partikelanzahlkonzentration gilt als eine der meist verwendeten Messgrößen für NP [11].

Das gängigste Messgerät zur Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration ist der Kondensationspartikelzähler (Condensation Particle Counter, CPC). Das Messverfahren beruht darauf, dass Partikel, die für eine direkte Streulichtmessung zu klein sind, durch Kondensationswachstum vergrößert und anschließend optisch detektiert werden [29]. Je nach Gerätetyp sind mit dem CPC Partikel im Größenmessbereich zwischen wenigen nm bis hin zu 1-3 μm messbar. CPCs gehören zu den direkten Zählverfahren, die keine Größeninformation ermitteln [30].

Als aktuell führende Methode zur Messung von NP dienen Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) und Fast Mobility Particle Sizer (FMPS). Der SMPS dient zur hochauflösenden Messung der Partikelgrößenverteilung und der Partikelanzahl im Größenbereich von 2,5 nm bis zu 1 μm [31]. Weitere Messgeräte, die zeitnahe Partikelgrößeninformation liefern, sind Nanoparticle Spectrometer (Nano-ID) oder der bereits erwähnte Electrical Low Pressure Impactor [32].

Zur eindeutigen Charakterisierung spezifischer Partikel dient die Rasterelektronenmikroskopie (REM) in Verbindung mit röntgenspektroskopischen Methoden. Ein weiterer Überblick über die angewandten Messmethoden findet sich bei Kuhlbusch et al. [33].

3 Material und Methoden

3.1 Probenmaterialien

Die in dieser Arbeit verwendeten Probenmaterialien, Versuchsaufbauten und Messmethoden wurden aus vorangegangenen Arbeiten des Bremer Umweltinstituts übernommen und optimiert [34, 35, 36, 37, 38].

Projekt Freisetzung synthetischer Ag-NP aus Textilien durch Abrieb

Für die Untersuchung der Freisetzung von Ag-NP aus Textilien wurden vom Projektpartner HI (Hohensteiner Institute e.V.) die in Tab. 1 aufgeführten Baumwolltextilien ausgerüstet und zur Verfügung gestellt. Um die Varianten untereinander vergleichen zu können wurden diese ursprünglich auf gleiche Art und Weise und mit der gleichen Konzentration an Binder und AgPURE ausgerüstet. Die aus kontrolliert biologischem Anbau stammende Baumwolle wurde von einem unbekanntem Hersteller aus den USA bereitgestellt. Für die Ausrüstung der Textilien mit Ag-NP wurde vom Projektpartner RAS (rent a scientist) das Produkt AgPURE zur Verfügung gestellt, das Ag-NP in Form einer kolloidalen Suspension enthält. Die Ausrüstung der Textilien mit einer Zielkonzentration von nominell 250 ppm AgPURE erfolgte durch die HI. Der eingesetzte Binder iSys MTX mit der Konzentration 5 g/l wurde vom Projektpartner CHT R.Beitlich bereitgestellt. Nach Herstellerangaben besteht die Ausgangsmatrix des Binders aus Zirconium und Silicium im Verhältnis von ca. 7:1 und anteilig aus organischen Resten.

Das Sol-Gel Verfahren dient der Fixierung von Ag-NP auf Faseroberflächen. Die Stabilität der Fixierung ist von Faktoren wie Textilmaterial, Funktionalisierung des Textils, Art und Zusammensetzung des Sol-Gels und weiteren prozesstechnischen Parametern des Sol-Gel-Prozesses abhängig [26]. Mit Hilfe des Foulardverfahrens, bei dem die Anlagerung von Silberpartikeln an die Faseroberfläche erfolgt, wurde das Textil jeweils beidseitig beschichtet. Beim Foulardverfahren wird das Textil durch eine silberhaltige Applikationsflotte gezogen, durch mehrere Walzen gepresst und schließlich thermisch fixiert. Bedingt durch das Verfahren kann von einer inhomogenen Verteilung der Ag-NP auf der Textiloberfläche ausgegangen werden.

Untersucht wurden eine Produktionscharge vom Februar 2013, die eine vollausrüstete Variante, die mit Binder und AgPURE ausgerüstet war, sowie Referenzmaterialien nur mit Binder bzw. AgPURE beschichtet und ein unausrüstetes Textil umfasste. Da das in Abb. 3 gezeigte voll ausgerüstete Baumwolltextil vom November 2012 abweichende Abriebcharakteristika im Vergleich zu dem voll ausgerüsteten Baumwolltextil vom Februar 2012 zeigte, wurde zudem ein voll ausgerüstetes Baumwolltextil aus einer im Mai 2013

eintreffenden Charge analysiert. Zusätzlich wurde eine Abriebmessung mit einem nur mit Binder ausgerüsteten Textil aus einer Produktionscharge vom November 2012 durchgeführt.

Tab. 1: Probenmaterial für die Abriebversuche

Ausrüstung des Baumwolltextils	Daten der Chargen
unausgerüstet	Februar 2013
nur mit Binder ausgerüstet (5 g/l iSys MTX)	November 2012, Februar 2013
nur mit AgPURE ausgerüstet (250 ppm)	Februar 2013
voll ausgerüstet, mit AgPURE (250 ppm) und Binder (5 g/l iSys MTX)	Februar 2013, Mai 2013



Abb. 3: voll ausgerüstete Baumwolltextilien aus drei unterschiedlichen Chargen, (eigenes Foto)

Projekt Freisetzung und Wiederfindung synthetischer Ag-NP aus dem Pflanzenstärkungsmittel Nano-Argentum 10 in der Raumluft und auf Oberflächen

Für die Expositionsstudien wurde Nano-Argentum 10 (Fa. Nanosys), ein Pflanzenstärkungs- und Pflegemittel, das nanoskaliges Silber enthält, verwendet (vgl. Abb. 4). Nach Herstellerangaben beträgt die Silberkonzentration in der gelblich bis rotgelblichen Suspension 10 ppm [39]. Der Durchmesser der in Wasser verteilten rein metallischen Ag-NP liegt im Bereich zwischen 10 nm und 30 nm [39, 40].



Abb. 4: Nano-Argentum 10 (eigenes Foto)

Im Zuge der Neuordnung des Pflanzenschutzrechtes im Februar 2012 wurden Pflanzenstärkungsmittel neu definiert. Demnach gelten gemäß § 2 Nr. 10 des Pflanzenschutzgesetzes Pflanzenstärkungsmittel als:

- „Stoffe und Gemische einschließlich Mikroorganismen, die
- ausschließlich dazu bestimmt sind, allgemein der Gesunderhaltung zu dienen soweit sie nicht Pflanzenschutzmittel nach Artikel 2 Absatz 1 der Verordnung (EG) Nr. 1107/2009, oder
 - dazu bestimmt sind, Pflanzen vor nichtparasitären Beeinträchtigungen zu schützen.“ [41]

Da das Pflanzenstärkungsmittel (PSM) Nano-Argentum 10 noch eine Listung nach dem alten Pflanzenschutzrecht vor dem 14. Februar 2012 erhalten hat, ist es seit dem 14. Februar 2013 nicht mehr als Pflanzenstärkungsspray verkehrsfähig.

3.2 Prüfkammern

Projekt Freisetzung synthetischer Ag-NP aus Textilien durch Abrieb

Prüfkammer mit Martindale-Prüfgerät

Die Abriebversuche wurden in einer 165 Liter fassenden Glasprüfkammer [40], die den oberen beweglichen Teil des Martindale-Prüfgeräts einhaust, durchgeführt (vgl. Abb. 5). Um von außerhalb in der Kammer arbeiten zu können, ohne Außenluft in das Kammerensystem eindringen zu lassen, wurde die Kammer mit Eingriffen aus Nitril-Handschuhen versehen. Eine höhere Kammerdichtigkeit wurde durch das Auflegen einer weiteren Glasplatte als Deckel gewährleistet.

Der Deckel wurde mit einer Knetmasse auf der Kammer fixiert. Die eingebauten Handschuhe und die Übergänge der einzelnen Glaswände wurden mit Aluminium-Klebeband (Fa. Tesa) abgedichtet.

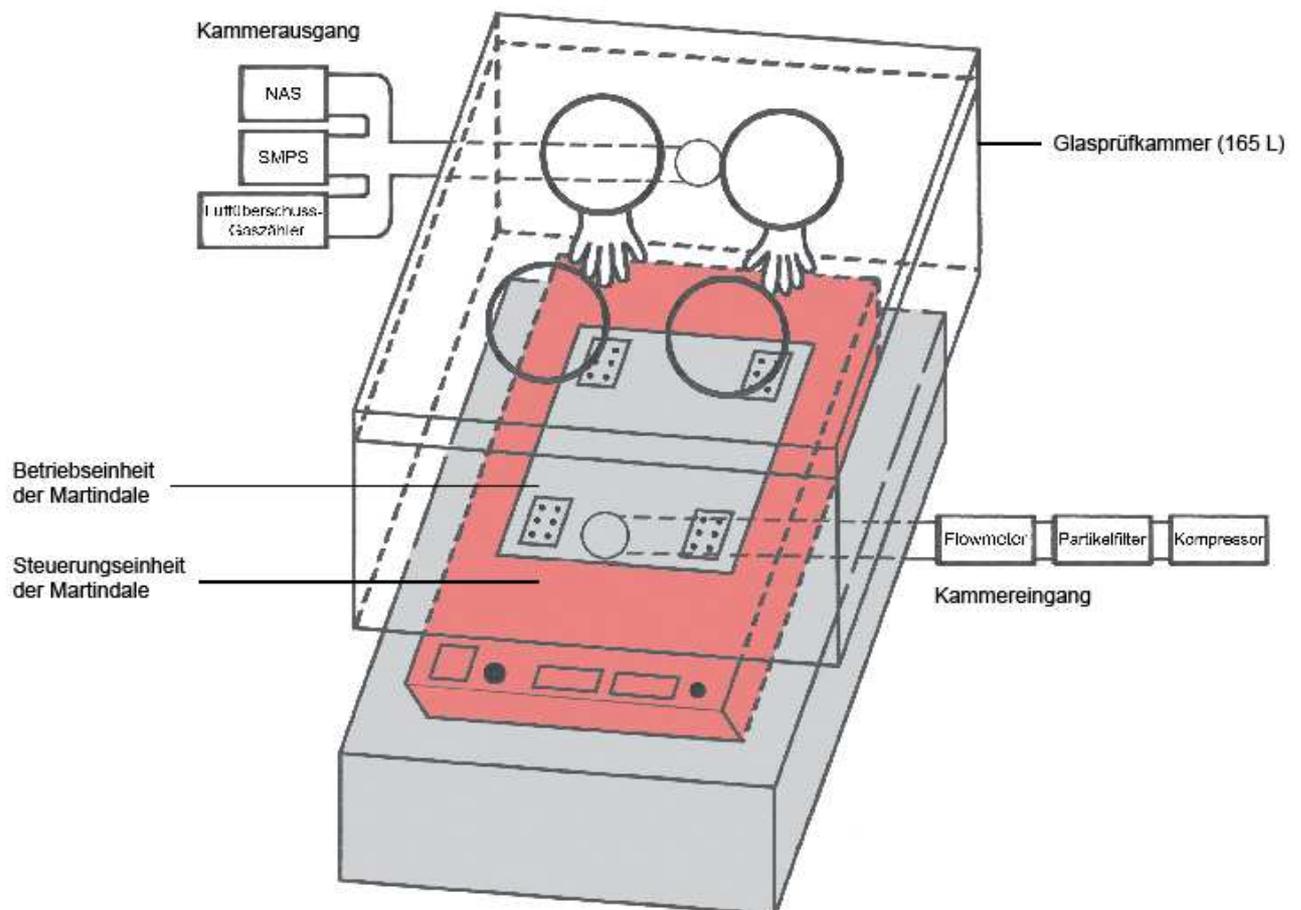


Abb. 5: Prüfkammer mit Martindale-Prüfmaschine

Um die Abriebsversuche in einer partikelfreien Umgebung durchzuführen [41] wurde das Kammerluftsystem mit einer Vortrocknung der angesaugten Raumluft mittels Kieselgelfiltration (Silica Gel orange, Fa. Roth) und mit einem vorgeschalteten Feinpartikelfilter am Kammereingang ausgestattet, so dass die gemessene Kammerhintergrundkonzentration 0 P/cm^3 betrug. Durch einen geringen Überdruck in der Kammer wurde das Eindringen von Partikeln zusätzlich verhindert. Am Kammerausgang wurden NAS, SMPS und Gaszähler angeschlossen. Der durch einen Kompressor und Vordruckregler bedingte kontinuierliche Luftzufluss wurde mit Hilfe eines Flowmeters am Kammereingang geregelt. Bei der Wahl der Flussrate wurden Gerätefluss der angeschlossenen Messgeräte und die Dichtigkeit der Kammer berücksichtigt. Die Abriebversuche fanden bei einem Kammerfluss von $12,7 \text{ L/min}$ statt. Um eine kontinuierliche Dichtigkeitsprüfung zu ermöglichen wurde ein Gaszähler (Fa. Rombach) am Kammerausgang angeschlossen.

Vor jedem dritten Abriebversuch wurde die Kammerdichtigkeit überprüft in dem alle Kammeröffnungen mit Parafilm (Fa. Bemis) abgedichtet wurden und das Endvolumen nach einer Zeit von 3 min auf dem Gaszähler abgelesen wurde. Die vor dem Abriebversuch bestimmte Dichtigkeit berechnet sich wie folgt:

$$\text{Dichtigkeit [\%]} = \frac{Vol_{End} [L] - Vol_{Anf} [L]}{Flow_{Kammer} \left[\frac{L}{min} \right] \times Zeit [min]} \cdot 100$$

Projekt Freisetzung und Wiederfindung synthetischer Ag-NP aus dem Pflanzenstärkungsmittel Nano-Argentum 10 in der Raumluft und auf Oberflächen

Prüfkammer für Wischprobenahmen und Oberflächenkontaktproben

Für die Untersuchung der Effektivität von Wischprobenahmen auf verschiedenen Matrices wurde eine Kammer mit einem Volumen von ca. 175 L verwendet (vgl. Abb. 6). In vorangegangenen Arbeiten des Bremer Umweltinstituts wurde ein entsprechender Kammeraufbau entwickelt. Dieser Versuchsaufbau besteht aus einer mit Glas ausgekleideten Holzkammer. Da die seitlichen Glasplatten der Kammer gesprungen waren, wurden diese durch neue Glasplatten (Fa. Glaserei Ludwig) ersetzt. Fixiert wurden die Glasplatten im Kammerinneren mit Aluminium-Klebeband (Fa. Tesa).

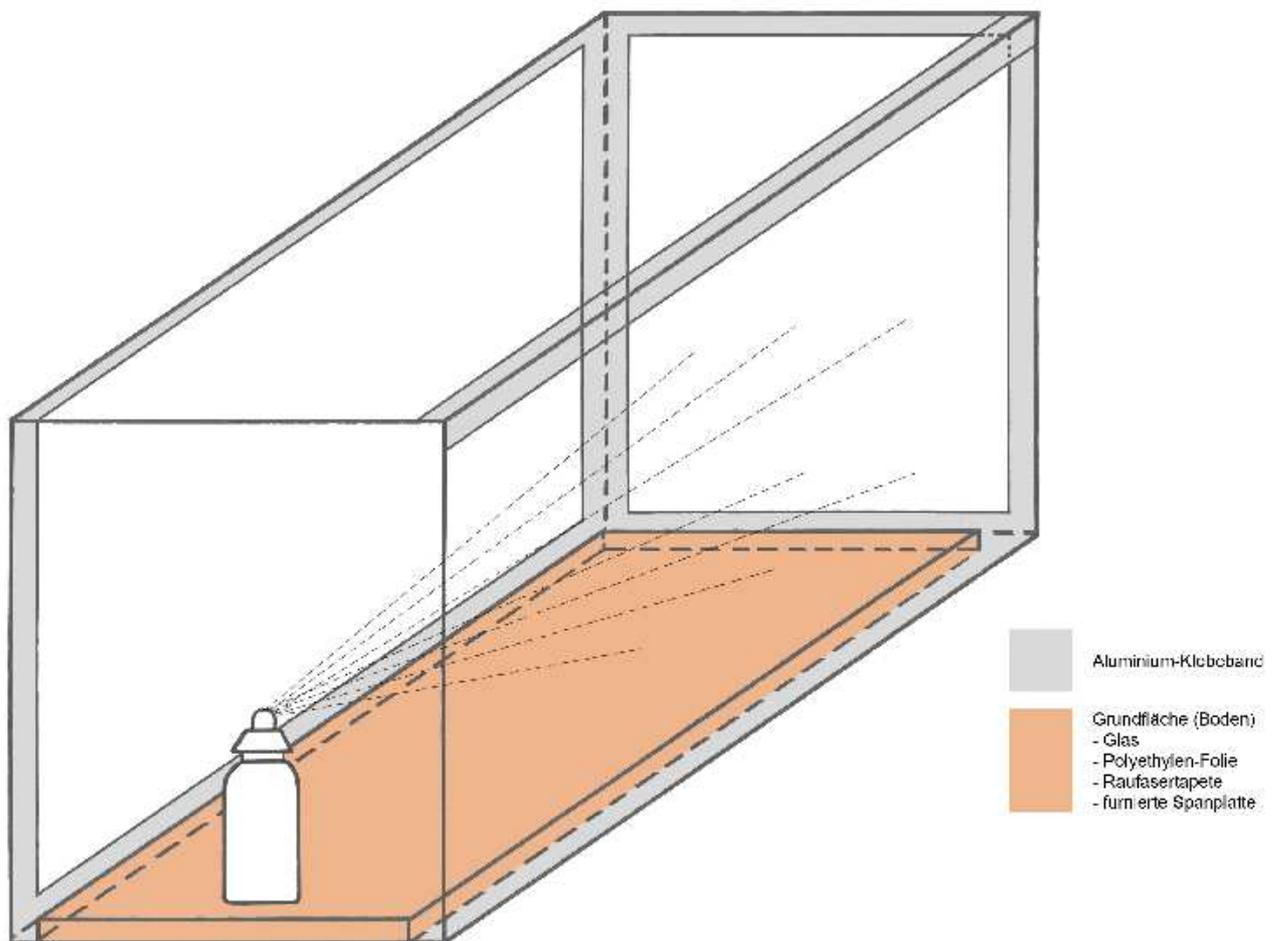


Abb. 6: Kammer, in der Wischprobenahmen und Oberflächenkontaktproben zur Wiederfindung des Sprays Nano-Argentum 10 stattfanden

Prüfkammer zur Simulation der Freisetzung in Innenraumluft

Für die Betrachtung der Exposition des PSM wurde eine 220 L Glaskammer genutzt. Das PSM wurde mittig an der vorderen Glaswand (vgl. Abb. 7) mit doppelseitigem Klebeband fixiert. Durch einen Einlass in der Kammer konnte mit einem Digital-/Hygro-/Thermo-/Barometer (Fa. Greisinger electronic) kontinuierlich Luftfeuchtigkeit, Luftdruck und Temperatur gemessen werden. Am Kammerausgang wurden NAS, SMPS und Gaszähler angeschlossen. Die Kammer wurde mit einem Glasdeckel mit Handschuhelassen und einem weiteren Glasdeckel verschlossen. Eine Vortrocknung und ein Partikelfilter am Kammereingang ermöglichten eine trockene und partikelfreie Zuluft. Mit einem Flowmeter am Kammereingang wurde der Flow geregelt. Vor jedem dritten Sprühversuch wurde die Dichtigkeit der Kammer bestimmt.

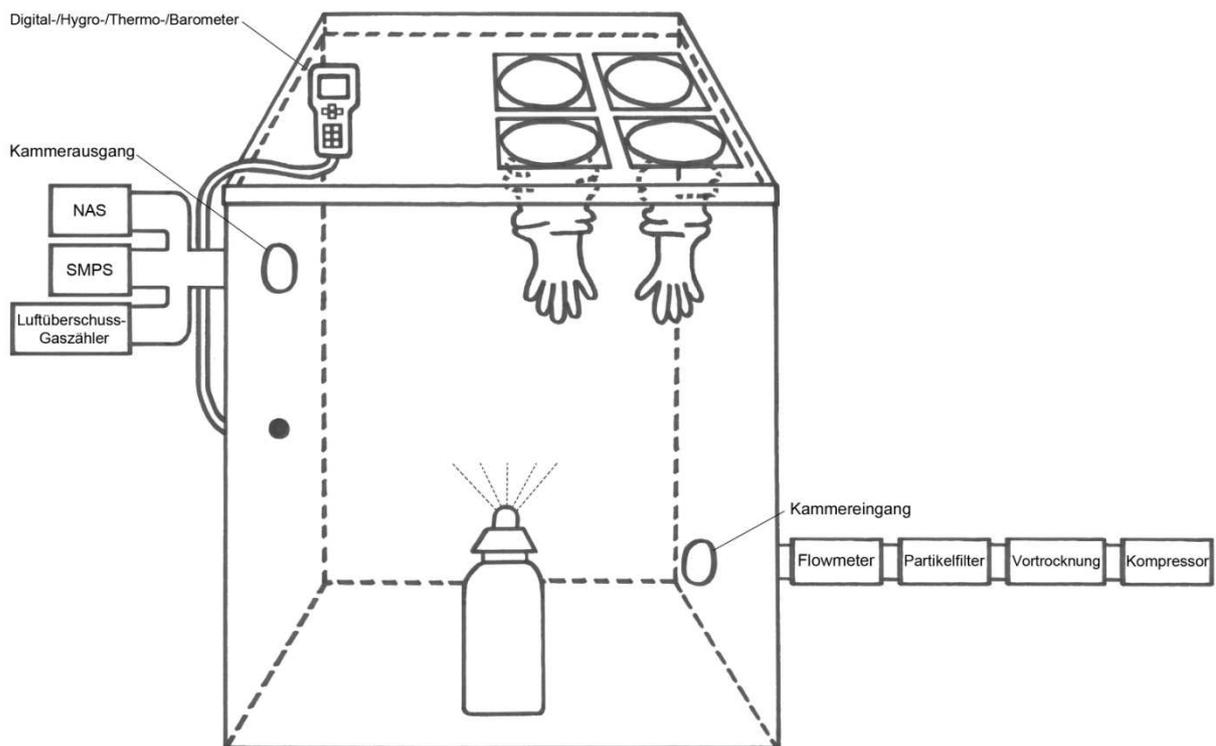


Abb. 7: Prüfkammer zur Simulation der Freisetzung in Innenraumluft

3.3 Geräte

Ultrafine Particle Counter (UPC)

Mit dem P-Trak Ultrafine Particle Counter (UPC, Modell 8525, Fa. TSI) erfolgte die Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration [Anzahl/cm³]. Laut Herstellerangaben sind mit dem eingesetzten UPC Partikel im Größenmessbereich zwischen 20 nm – 1 µm messbar [41]. Die Anzahlkonzentrationen, die mit dem P-Trak im Sekundenintervall erfasst werden können, bewegen sich zwischen 0 P/cm³ und 5·10⁵ P/cm³. Unter der Verwendung eines CPCs (Condensation Particle Counter) misst der tragbare P-Trak 8525 (vgl. Abb.8) in Echtzeit die generierten Partikel. Der Probenvolumenstrom wurde mit einem Gaszähler (Rombach J.B., Karlsruhe) ermittelt und beträgt 0,7 L/min. Mit Hilfe eines Absolutfilters (HEPA) wurde vor jeder Inbetriebnahme des UPCs zur Kontrolle ein Nulltest durchgeführt. Um eine partikelfreie Kammer zu gewährleisten wurde die Kammer vor jedem Abrieb- und Sprühversuch mindestens 2 h bei einer Flussrate von 12,7 L/min gespült. Der UPC wurde in den Abrieb- und Sprühversuchen überwiegend eingesetzt, um die Partikelanzahlkonzentration während des Spülvorgangs zu überwachen.

Der CPC besteht aus einer beheizten Sättigungsstrecke, einem gekühlten Kondensationsrohr und einem optischen Detektor. Als Arbeitsflüssigkeit wurde hier Isopropanol verwendet. Im Kondensationsrohr wird die Aerosolprobe zügig abgekühlt und es kommt zur Tröpfchenbildung. Am Ende des Kondensationsrohrs werden die gewachsenen Tröpfchen mit einer Düse in einer Streulichtmesszelle (bestehend aus Laserdiode, Kollimator, Zylinderlinse, Empfangsoptik und Fotodetektor) fokussiert, dass mittels Impulszählung die Partikelanzahlkonzentration aus Zählrate und Probenahmestrom bestimmt wird. Die Form und Größe der gebildeten Partikel ist weitgehend unabhängig von denen der Primärpartikel. [30]



Abb. 8: P-Trak Ultrafine Particle Counter (UPC, Modell 8525, Fa. TSI), (eigenes Foto)

Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)

Die Messung der Partikelanzahl und –größenverteilung der luftgetragenen Partikel wurde mit dem Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS, Modell 3936, Fa. TSI) durchgeführt. Mit diesem SMPS-Modell (vgl. Abb. 9) wird ein Größenbereich von 7 nm bis 300 nm erfasst. Der SMPS besteht aus mehreren Gerätekomponenten und kombiniert Partikelgrößenbestimmung per Electrostatic-Classifier (EC, Modell 3080, Fa. TSI) und Partikelzählung der jeweiligen Größenklasse mittels zugeschalteten CPC (Modell 3010, Fa. TSI).



Abb. 9: Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS, Modell 3936, Fa. TSI), (eigenes Foto)

Grobe und außerhalb des Messbereichs liegende Partikel werden bereits vor dem EC mit einem Vorimpaktor abgeschieden. Die übrigen Feinstpartikel werden anschließend im Aerosol-Neutralisator (AN, Modell 3087, Fa. TSI) des ECs in ein bipolares Ladungsgleichgewicht gebracht. Im darauf folgenden Differential Mobility Analyzer (DMA, Modell 3081, Fa. TSI) kommt es zur Größenselektion der geladenen Teilchen. Im Inneren des zylinderförmigen DMAs befindet sich eine negativ geladene Zentralelektrode die von partikelfreier Schleierluft, dem Trägergas, laminar umströmt wird. Die seitlich zugeführten geladenen Partikel werden in Abhängigkeit ihrer elektrischen Mobilität bzw. Partikelgröße durch eine senkrecht zur Partikelbewegung angelegte variable Hochspannung unterschiedlich abgelenkt [42]. Beim SMPS wird die Spannung in Form einer stetigen Rampe erhöht und lässt damit eine kontinuierliche Partikelzählung und –klassierung in sehr engen Größenklassen zu. Die aus einem Schlitz am Ende der Elektrode austretenden selektierten Partikel einer definierten elektrischen Mobilität werden darauf einem CPC zugeführt, der die Partikelanzahlkonzentration je Größenklasse per Streulichtmessung erfasst [11]. Als aufkondensierende Arbeitsflüssigkeit dient Butanol. Die Steuerung von EC und CPC erfolgt über einen angeschlossenen Computer, der die Messdaten aufnimmt und die Partikelgrößenverteilung darstellt.

Nanometer Aerosol Sampler (NAS)

Mit Hilfe des in Abb. 10 dargestellten Nanometer Aerosol Samplers (NAS, Modell 3089, Fa. TSI), einem elektrostatischen Präzipitator, wurden Partikel auf Silicium-Wafern (Fa. Plano) gesammelt. Die Silicium-Wafer wurden mit leitendem Kupferklebeband (Fa. 3M) auf der Elektrode des NAS aufgebracht. An dem Aerosoleinlass des Partikelsammelgeräts befinden sich ein Corona-Auflader (Eigenbau der ¹IUTA) um die Sammeleffizienz zu erhöhen und mit einer externen Hochspannungsquelle (Fa. FuG Elektronik). Die Hochspannungsquelle wurde bei einer Spannung von +4,5 kV betrieben. Vor einem Corona-Auflader wurde ein Zyklon zur Vorabscheidung von Partikeln > 1 µm angeschlossen. Es wurden ein Volumenstrom von 2,5 L/min und eine Abscheidespannung der Elektrode von -10 kV eingestellt. Für die rasterelektronenmikroskopische Analyse wurden Aluminium-Stiftprobenteller (Fa. Plano) mit den Probenträgern bestückt. Vor jedem Versuch wurden die Probenträger und die Elektrode des NAS mit einem Isopropanol/Wasser-Gemisch auf Präzisionswischtüchern (Fa. Kimberly-Clark) gesäubert. Das NAS wurde zur Sammlung des luftgetragenen Abriebs und des versprühten Aerosols verwendet.



Abb.10: Nanometer Aerosol Sampler (NAS, Modell 3089, Fa. TSI), (eigenes Foto)

¹Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V., Duisburg

Rasterelektronenmikroskop - Energiedispersive Röntgenstrahlungs - Analyse (REM/EDX-Analyse)

Die Oberflächenkontaktproben und die mittels NAS gesammelten Proben der Abrieb- und Sprühversuche wurden mithilfe einer Kombination von Rasterelektronenmikroskopie (REM, scanning electron microscopy, SEM) und energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX, energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) analysiert. Eine REM/EDX-Analyse führt zur Charakterisierung der Oberfläche bzw. Topographie der Probe bei gleichzeitiger Bestimmung der chemischen Zusammensetzung. Die Proben wurden an einem hochauflösenden REM des Typs Zeiss Gemini der Universität Bremen (FB Geowissenschaften) ausgewertet. (vgl. Abb. 11). Die mit den Silicium-Sammelträgern bestückten Stiftprobenteller wurden direkt, ohne weiteren Präparationsschritt, in das REM eingeschleust.



Abb. 11: REM der Universität Bremen, Fachbereich Geowissenschaften, (eigenes Foto)

3.4 Probenahmen und Durchführung der Messungen

Projekt Freisetzung synthetischer Ag-NP aus Textilien durch Abrieb

Für die Abriebuntersuchungen wurde das Martindale-Verfahren, ein standardisiertes Scheuerprüfverfahren für die Bestimmung der Eigenschaften und Qualität von Textilien, eingesetzt.

Das Martindale-Prüfgerät wurde für die Abriebversuche im Scheuermodus betrieben. Bereitgestellt wurde das mechanisch-physikalische Prüfgerät (Martindale 2000 Abrasion-Tester, Fa. Karl Schröder KG) von den Hohensteiner Instituten. Gemäß DIN EN ISO 12947, Teil 1-4 [43, 44, 45, 46] wurde die Scheuerbeständigkeit der in Kapitel 3.1 beschriebenen Probenmaterialien bestimmt [38]. Abweichend von der DIN EN ISO 12947-1 wurden Textilien gleichen Typs und gleicher Ausrüstung gegeneinander gerieben. Das Prinzip basiert auf zwei kreisförmigen Textilproben die mit Hilfe von drei exzentrischen Antriebskräften unter einer definierten Belastung translatorisch in Form einer Lissajous-Figur gegeneinander gerieben werden (vgl. Abb. 12 und 13). Für die Abriebversuche wurden aus dem jeweiligen zu untersuchenden Textil drei kreisförmige Textilproben ausgeschnitten. Der große Textilausschnitt (Durchmesser = 140 mm) wurde über eine Filzunterlage mittels Metallring auf den Prüftisch eingespannt und in den Prüfstückhalter gesteckt. Um Falten oder Knitterwinkel zu verhindern wurden nach DIN EN ISO 12947 Belastungsgewichte mit einem Nenndruck von 9 kPa genutzt. Die beiden kleinen Textilausschnitte (Durchmesser 38 mm) wurden vor eine PU-Schaumeinlage in den Prüfstempel verschraubt. Für die Abriebversuche wurde ausschließlich Position 1 des Prüftisches der Martindale genutzt. Vor dem Start eines Abriebversuchs wurden die Innenwände der Kammer mit einem mit bidestilliertem Wasser angefeuchteten Microfasertuch gereinigt. Die Textilien wurden durch 1250 Scheuertouren (entspricht ca. 25 Min) abgerieben. Vorversuche hatten gezeigt, dass es bei einigen Prüftextilien nach 1500 bis 2100 Scheuertouren bereits zu ersten Zerstörungerscheinungen kommt [38].

Ein Schwerpunkt des Projekts war die Generierung von Daten, die von der Uni Bremen für eine Lebenszyklusanalyse verwendet werden sollten. Die Daten für die Lebenszyklusanalyse setzten sich aus dem Masseverlust des Textils durch Abrieb und dem Silbergehalt des groben Abriebs zusammen. Vorversuche hatten gezeigt, dass die Silbergehalte der feinen, luftgetragenen Fraktion für die Lebenszyklusanalyse vernachlässigt werden können. Zur Bestimmung des Masseverlusts wurden zwei verschiedene Methoden getestet. Der Masseverlust wurde jeweils in einer Einfachmessung für folgende Textilien aus der Produktionscharge vom Februar 2012 bestimmt: unausgerüstete Baumwolle, nur mit Binder ausgerüstete Baumwolle, nur mit AgPURE ausgerüstete Baumwolle und voll ausgerüstete Baumwolle.

Bei der ersten Methode wurde das zugeschnittene Textil vor und nach dem Abriebvorgang bei einer Ofentemperatur von 105°C ca. 2 h bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Aus der Massendifferenz des Prüftextils vor und nach dem Abrieb wurde der Masseverlust bestimmt. Die eingesetzten Textilien der zweiten Bestimmungsmethode des Masseverlusts stammen aus folgenden Ausrüstungschargen: unausgerüstete Baumwolle, nur mit Binder iSys MTX ausgerüstetes Baumwolltextil vom November 2012, nur mit AgPURE ausgerüstete Baumwolle aus der Ausrüstungscharge vom Februar 2013, voll ausgerüstetes Baumwolltextil vom Februar 2013 und voll ausgerüstetes Baumwolltextil vom Mai 2013. Bei der zweiten eingesetzten Methode wurde das jeweilige Prüftextill vor und nach dem Abriebprozess über 24 h in einem Exsikkator bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65 % und einer konstanten Temperatur von 20°C equilibriert [47] und dann die Masse bestimmt.

Um den Silbergehalt des groben Abriebs bestimmen zu können, wurde der Grobstaub, der an den Textilausschnitten und an Teilen der Martindale haftete, gesammelt. Der abgelagerte Staub wurde aktiv mit Hilfe einer Pumpe, die hinter einer mit 50 ml bidest. Wasser befüllten Waschflasche angeschlossen war, angesaugt. Da hierzu größere Umbaumaßnahmen an dem Versuchsaufbau erforderlich waren, konnte der Reinraumcharakter der Kammer nicht aufrecht erhalten werden. Um die Pumpe vor dem Eindringen von Feuchtigkeit zu bewahren, wurde zwischen der mit Wasser befüllten Waschflasche und der Pumpe eine Waschflasche mit Silica-Gel eingebaut. Um ein Kontaminationsproblem auszuschließen, wurde in einer Einfachbestimmung der Blindwert der Martindale ohne Textil, ein Schlauchblindwert und ein Blindwert der Waschflasche genommen.

Zu Beginn der Freisetzungsversuche wurden die voll ausgerüsteten Baumwolltextilien vom Februar und November 2012 abgerieben, um die Messergebnisse der bereits vorliegenden Messungen zu verifizieren. Um das unterschiedliche Abriebverhalten der voll ausgerüsteten Baumwolle vom Februar 2012 und der voll ausgerüsteten Baumwolle vom November 2012 aufzuklären, fand die Messung der Partikelanzahlkonzentration und der Partikelgrößenverteilung des feinen, luftgetragenen Abriebs zwei weiterer Ausrüstungschargen statt. Die Messung erfolgte jeweils mit dem SMPS 3936 in Dreifachbestimmung für folgende Baumwolltextilien: unausgerüstet, nur mit Binder iSys MTX (5 g/l) ausgerüstet vom November 2012, nur mit Binder iSys MTX (5 g/l) ausgerüstet vom Februar 2013, nur mit AgPURE (250 ppm) ausgerüstet vom Februar 2013, voll ausgerüstet aus der Produktionscharge vom Februar 2013 und neues voll ausgerüstetes Baumwolltextil aus der Charge vom Mai 2013. Parallel zu den Abriebversuchen wurde der luftgetragene Abrieb mittels NAS auf Silicium-Wafern gesammelt.

In einer weiteren Dreifachmessung wurde der Kammerblindwert über die Zeit des gesamten Abriebvorgangs bestimmt. Weiterhin wurden als Orientierungswert in einer Dreifachmessung die in der Raumluft befindlichen Partikel über den Zeitraum des Abriebvorgangs gemessen. Vor jedem Abriebversuch wurde mithilfe des SMPSs der Kammerblindwert, d.h. die Partikelanzahlkonzentration in der Kammer ohne Betrieb der Martindale bestimmt. Die emittierte Gesamtpartikelzahl wurde für den Kammerblindwert und die Abriebversuche der Baumwolltextilien wie folgt berechnet:

$$\left\{ \sum_i \left(\text{Messwert}_i \left[\frac{P}{\text{cm}^3} \right] \cdot \text{Messintervall } \Delta T_i [\text{s}] \right) \right\} \cdot \text{Kammerfluss} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \right]$$

Die Gesamtpartikelzahl der jeweiligen Messung ergibt sich aus der Summe über das Produkt von Partikelanzahlkonzentration und Messintervall, multipliziert mit dem Kammerfluss. Zur Bestimmung der Gesamtpartikelzahl der Abriebversuche wurde jeweils der Zeitraum von Start der Martindale (ab Größenbereichscan 3) bis zum Ende der Messdauer des 17. Größenbereichscans betrachtet. Dies entspricht einer gesamten Messzeit von 34 min und 15 sec. In der Summe ergeben sich für die Berechnung der Gesamtpartikelzahl 15 zu summierende Messpunkte. Der bei den Abriebversuchen eingestellte Kammerfluss betrug 12,7 L/min bzw. 211 cm³/s. Die Messzeit für einen Größenbereichscan des SMPSs lag bei insgesamt 135 Sekunden, die sich durch die reale Messzeit von 120 s und extrapolierten 15 s, die für die Rücklaufzeit der Spannung benötigt wird, zusammensetzt.

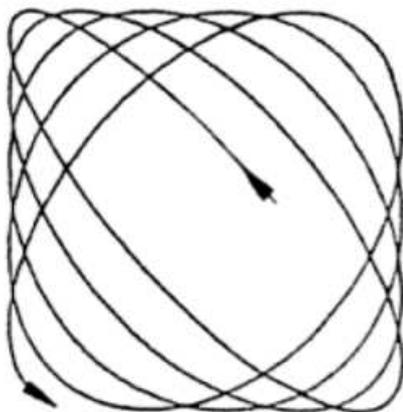


Abb. 12: Bewegungsablauf der Führungsplatte der Martindale-Maschine [44]

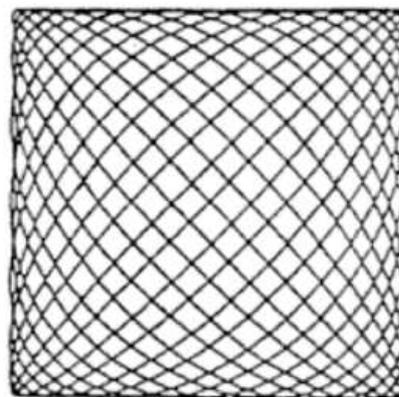


Abb.13: vollständige Lissajous-Figur

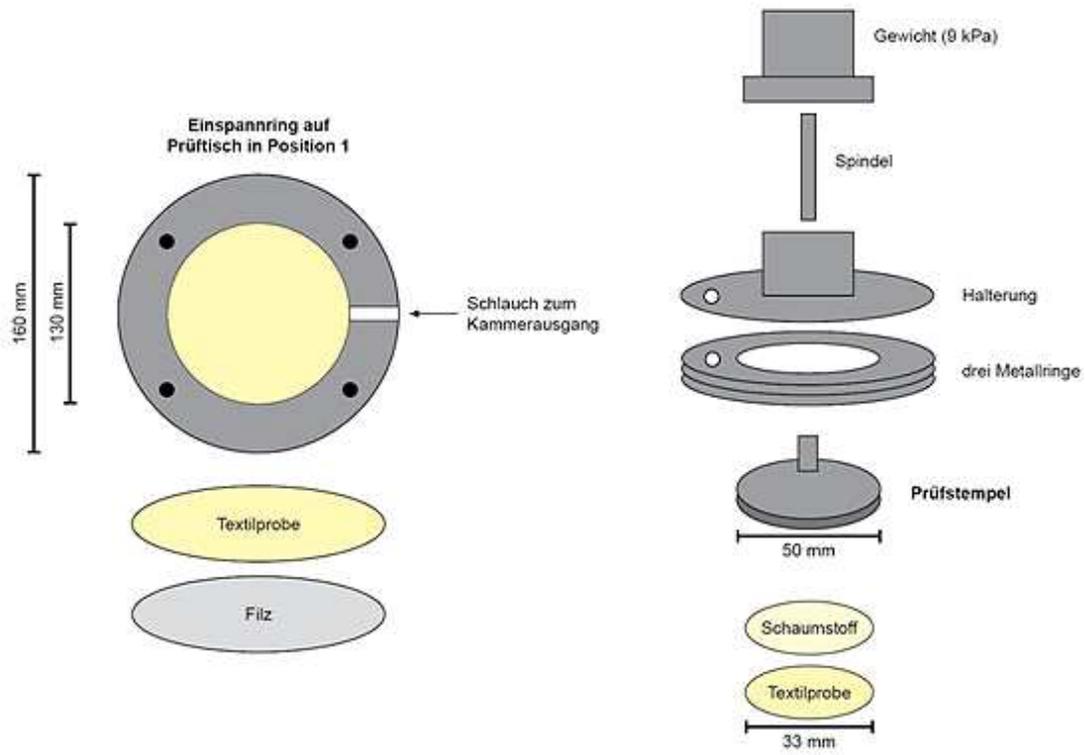


Abb. 14: Schema und Aufbau der Betriebseinheit des Martindale-Prüfgeräts

Projekt Freisetzung und Wiederfindung synthetischer Ag-NP aus dem Pflanzenstärkungsmittel Nano-Argentum 10 in der Raumluft und auf Oberflächen

Wischprobenahme und Wiederfindung auf verschiedenen Oberflächen

Um die Freisetzung und Wiederfindung von synthetischen Nanopartikeln auf verschiedenen Oberflächen zu untersuchen, wurde das Pflanzenstärkungsmittel Nano-Argentum 10 in eine Glaskammer gesprüht und durch Wischprobenahmen die Wiederfindung auf verschiedenen Matrices bestimmt. Als Matrices haben vier verschiedene Oberflächen, die jeweils am Boden der Kammer eingesetzt wurden, gedient: Glas, Polyethylen-Folie, Tapete und holzfurnierte Spanplatte. Vor jedem Sprühversuch wurde ein Kontrollblindwert von den Glasflächen der Kammer und des Materials, d.h. der Matrixoberfläche entnommen. Je Oberfläche wurden drei Wischprobenahmen durchgeführt. Das Besprühen der Oberflächen erfolgte mittels zehn Sprühstößen aus der Flasche des Pflanzenstärkungsmittels, die dafür in der Kammer positioniert und am Boden der Kammer fixiert wurde. Nach dem Benetzen der Kammer wurde diese für 24 h verschlossen.

Nach 24 h wurde die Kammer geöffnet. Die Wischprobenahmen erfolgten mit mit bidest. Wasser angefeuchteten, schadstoff- und fusselfreien Tüchern. Die Oberflächen wurden dreimal bahnenweise über Kreuz mit leicht überlappenden Bahnen abgewischt. Nach jedem Wischgang wurde das Tuch so gefaltet, dass die beladenen Flächen nach Innen wiesen [48]. Zwischen den einzelnen Sprühversuchen wurde die Kammer mit einem Isopropanol/Wasser-Gemisch gereinigt. Zudem wurde mit Hilfe des Digital-Hygro-/Thermo-/Barometers (Fa. Greisinger electronic) jeweils vor dem Sprühversuch und 24 h nach dem Sprühversuch Luftfeuchtigkeit, Temperatur und Luftdruck gemessen.

Die Wischproben wurden für die Grundseite (Boden mit Matrices) und die restlichen Kammerflächen separat entnommen (vgl. Tab. 2). Für die Matrices Tapete, PE-Folie und Spanplatte wurden jeweils Materialproben entnommen. Die Materialprobenahme für PE-Folie und Tapete erfolgten über die Sanduhrverteilung (vgl. Abb. 15). Für PE-Folie und Tapete wurden elf Materialflächen à 5 cm x 5 cm, welches einer Gesamtfläche von 275 cm² entspricht, ausgeschnitten. Aus drei Spanplatten wurden jeweils einzelne Materialstichproben entnommen: 370 mg (1. Probe), 407 mg (2. Probe) und 563 mg (3. Probe). Der Silbergehalt der Proben wurde extern gemäß DIN EN ISO 17294-2 durch ICP-MS bestimmt und in µg/Tuch respektive in µg/Materialprobe angegeben.

Tab. 2: Ablauf der Wischprobenahmen

Probenahme	Probenart	Fläche
BW	Wischprobe	Vorderseite, Oberseite, linke Seite, rechte Seite, Glasboden, Rückwand (inkl. Alu-Klebeband), Unter- und Oberseite des Materials
1	Wischprobe	Grundseite (Boden, ohne Alu-Klebeband)
2	Wischprobe	Vorderseite, Oberseite, linke Seite, rechte Seite, Unterseite Material, Glasboden, Rückwand (inkl. Alu-Klebeband)
3	Materialprobe	je nach Material Sanduhrverteilung oder Stichprobe

Für die Bestimmung der Masse an Silber, die bei zehnmalem Sprühen frei und damit in die Kammer eingebracht wird, wurden drei Wischtücher je einmal besprüht und ihr Silbergehalt analysiert. Durch Extrapolation des Mittelwerts der drei Stichproben wurde der theoretische Silbergehalt in der Kammer nach dem Sprühvorgang berechnet.

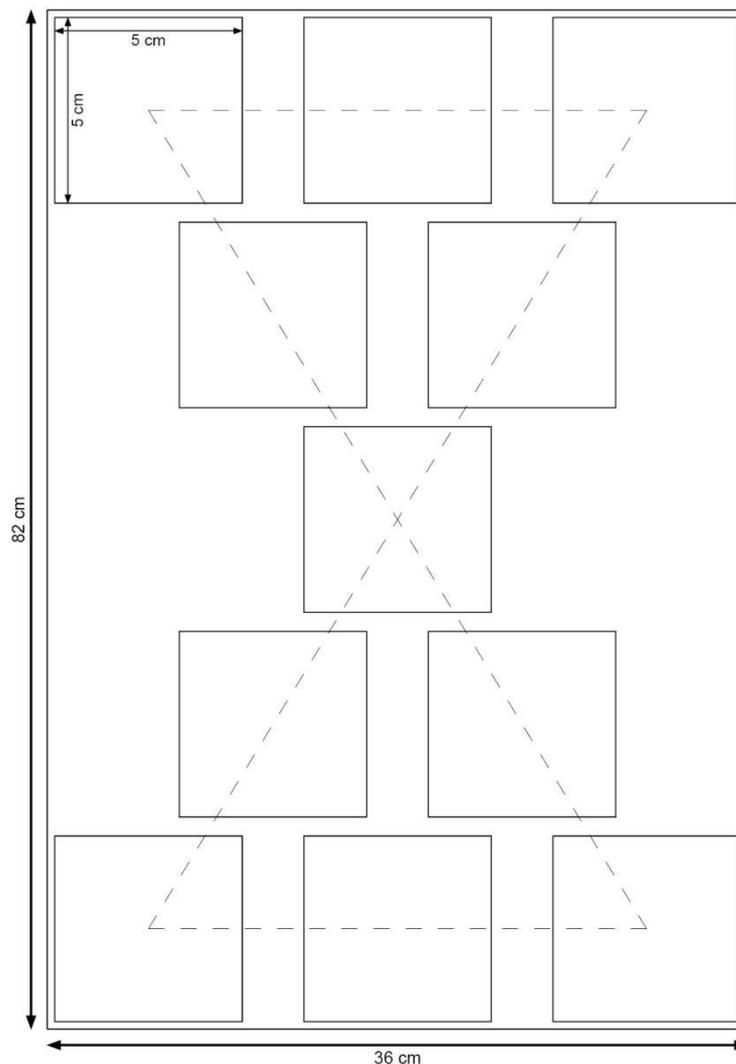


Abb. 15: Schema der Materialprobenahme (Sanduhrverteilung)

Oberflächenkontaktproben

Für die Oberflächenkontaktprobenahme wurden vier Ausschnitte jeweils mit einer Fläche von 5 cm x 30 cm der Materialien Glas, Tapete, Spanplatte und PE-Folie in die Prüfkammer eingebracht. Verwendet wurde hierfür die Prüfkammer der zuvor durchgeführten Wischprobenahmen (vgl. Abb. 6, Kapitel 3.2). Das senkrecht auf dem Boden der Kammer positionierte Nano-Argentum 10 wurde durch zehn Sprühstöße in die Kammer gebracht. Direkt im Anschluss wurde von jeder Oberfläche je eine Oberflächenkontaktprobe entnommen und die Kammer anschließend verschlossen. Nach 96 h wurde die Kammer geöffnet und eine zweite Probenahme durchgeführt. Zur Beprobung der Oberflächen wurden Aluminium-Stiftprobenteller (Fa. Plano) mit Kohlenstoff-Leit-Tabs (Fa. Plano) als adhäsives Medium bestückt und per Hand gegen die Oberflächen gedrückt. Die rasterelektronenmikroskopische, qualitative Untersuchung der Proben fand am hochauflösenden REM der Universität Bremen statt. Die Stiftprobenteller wurden ohne weiteren Präparationsschritt direkt in das REM eingeschleust.

Simulation der Freisetzung in Innenraumlufte (SMPS,NAS,REM/EDX-Analyse):

Zur Simulation der Freisetzung in Innenraumlufte wurde die in Kapitel 3.2, Abb. 7 beschriebene Prüfkammer genutzt. Zunächst wurde der Kammerblindwert bestimmt. Dazu wurden SMPS und NAS an den Kammerausgang angeschlossen und aus Dichtigkeit und Geräteflow der einzustellende Durchfluss berechnet. Die Kammer wurde ca. 2 h gespült. Zur kontinuierlichen Kontrolle der Partikelanzahl in der Kammer lief parallel zum Spülen der P-Trak. Sobald eine partikelfreie Kammer vorlag wurden NAS sowie SMPS gestartet. Der Messzeitraum betrug ca. 1 h und 14 min (entspricht 33 Größenbereichscans des SMPS). Die ersten fünf Messpunkte des SMPS vor dem Sprühen wurden als Hintergrundmessung aufgezeichnet. Nach der Blindwertmessung erfolgte der Start der NAS-Messung und das Versprühen des PSMs. Dazu musste zuerst der zweite, lediglich zum Beschweren verwendete Kammerdeckel abgenommen werden. Mit Hilfe der im unteren, eigentlichen Deckel eingelassenen Nitril-Handschuhen wurden die zehn Sprühaktionen getätigt. Nach Aufzeichnung des 27. Größenbereichscans (61 min und 15 sec) erfolgte das Ausschalten von SMPS, NAS und Kompressor. Ein- und Ausgang der Kammer wurden mit Knetmasse abgedichtet und erneut wurde zehnmal gesprüht, worauf die Kammer für 48 h geschlossen wurde. Nach 2 Tagen wurde die Knetmasse entfernt und die Messung mit SMPS und NAS wiederholt. Der gesamte Ablauf wurde dreimal durchgeführt. Zusätzlich wurde ein Blindwert des gesamten Ablaufs bestimmt. Luftfeuchtigkeit, Luftdruck und Temperatur konnten kontinuierlich gemessen werden. Die Gesamtpartikelzahl wurde aus der Summe über das Produkt von Partikelanzahlkonzentration und Messzeit, multipliziert mit dem Kammerfluss

berechnet. Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Stiftprobenteller mit den Sammelträgern fand am hochauflösenden REM der Universität Bremen statt.

4 Ergebnisse

4.1 Projekt Freisetzung von Silber-Nanopartikeln aus Textilien durch Abrieb

4.1.1 Gesamtpartikelzahlen des Abriebversuches

Die Gesamtpartikelzahl wurde wie in Kapitel 3.4 beschrieben für die Kammerblindwerte, den Wert der Raumluft und die Abriebversuche der Baumwolltextilien bestimmt. In Tab. 3 sind die durchschnittlichen Gesamtpartikelzahlen der Tagesblindwerte dargestellt. Die durchschnittlichen Gesamtpartikelzahlen der Abriebversuche sind in Tab. 4 zusammengefasst.

Die durchschnittlichen Gesamtpartikelzahlen der Baumwolltextilien der Tagesblindwerte vor den Abriebversuchen reichten von 11.500 bis 68.400 Partikeln (vgl. Tab.3).

In Abb. 16 sind die durchschnittlichen Gesamtpartikelzahlen der Abriebversuche und deren Standardabweichungen dargestellt. Die durchschnittlich emittierten Gesamtpartikelzahlen der unausgerüsteten Baumwolle und der Baumwolle nur mit Binder aus der Charge vom November 2012 waren gegenüber der mittleren Gesamtpartikelzahlen der übrigen ausgerüsteten Probenmaterialien deutlich niedriger (vgl. Tab. 4). Mit durchschnittlich $4,8 \cdot 10^5 \pm 1,6 \cdot 10^5$ Partikeln wurden bei der unausgerüsteten Baumwolle 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 ausgerüstete Baumwolle. 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 deutlichere Partikelfreisetzung statt. Mit Ausnahme der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle vom Februar 2013 und der nur mit AgPURE ausgerüsteten Baumwolle, zeigten die Einzelmessungen ein relativ einheitliches Abriebverhalten. Beim Vergleich der Einzelmessungen untereinander fällt auf, dass die zweite Messung der nur mit AgPURE ausgerüsteten Baumwolle 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. In der Raumluft konnte eine durchschnittliche Gesamtpartikelzahl von $2,7 \cdot 10^9 \pm 2,5 \cdot 10^8$ Partikeln nachgewiesen werden.

Tab. 3: durchschnittliche Gesamtpartikelzahlen der Tagesblindwerte (ersten 2 Messbereiche)

Baumwolltextil	Messung	Totale Konzentration [P/cm ³]	Gesamtzahl der Partikel [P]	durchschnittliche Gesamtpartikelzahl [P]	STABW	VK [%]
unausgerüstet	1	1	1,98E+04	1,80E+04	5,44E+03	30
	2	0	1,18E+04			
	3	1	2,23E+04			
Binder iSys MTX (5 g/l) (November 2012)	1	1	2,84E+04	2,44E+04	1,35E+04	55
	2	0	9,41E+03			
	3	1	3,55E+04			
Binder iSys MTX (5 g/l) (Februar 2013)	1	1	2,64E+04	6,84E+04	5,94E+04	87
	2	1	4,24E+04			
	3	5	1,36E+05			
Ag-PURE (250 ppm) (Februar 2013)	1	3	8,96E+04	3,81E+04	4,63E+04	122
	2	1	2,45E+04			
	3	0	0,00E+00			
voll ausgerüstet (Februar 2013)	1	1	1,88E+04	1,71E+04	1,86E+03	11
	2	1	1,51E+04			
	3	1	1,73E+04			
voll ausgerüstet (Mai 2013)	1	0	4,93E+03	1,15E+04	5,73E+03	50
	2	0	1,42E+04			
	3	1	1,54E+04			
Kammerblindwert	1	0	0,00E+00	1,58E+03	2,73E+03	173
	2	0	4,73E+03			
	3	0	0,00E+00			
Raumluft	1	11521	3,29E+08	3,65E+08	7,05E+07	19
	2	11251	3,21E+08			
	3	15664	4,47E+08			

Tab. 4: durchschnittliche Gesamtpartikelzahlen der Abriebversuche

Baumwolltextil	Messung	Totale Konzentration [P/cm ³]	Gesamtzahl der Partikel [P]	durchschnittliche Gesamtpartikelzahl [P]	STABW	VK [%]
unausgerüstet	1	16	4,59E+05	4,80E+05	1,56E+05	33
	2	12	3,35E+05			
	3	23	6,45E+05			
Binder iSys MTX (5 g/l) (November 2012)	1	34	9,72E+05	7,06E+05	2,34E+05	33
	2	19	5,34E+05			
	3	21	6,11E+05			
Binder iSys MTX (5 g/l) (Februar 2013)	1	2201	6,28E+07	3,26E+07	2,61E+07	80
	2	613	1,75E+07			
	3	613	1,75E+07			
Ag-PURE (250 ppm) (Februar 2013)	1	2172	6,19E+07	2,84E+07	3,01E+07	106
	2	128	3,66E+06			
	3	688	1,96E+07			
voll ausgerüstet (Februar 2013)	1	2582	7,36E+07	7,87E+07	9,64E+06	12
	2	2546	7,26E+07			
	3	3149	8,98E+07			
voll ausgerüstet (Mai 2013)	1	853	2,43E+07	1,53E+07	7,93E+06	52
	2	325	9,28E+06			
	3	436	1,24E+07			
Kammerblindwert	1	14	3,91E+05	2,00E+05	1,90E+05	95
	2	0	1,09E+04			
	3	7	1,97E+05			
Raumluft	1	85072	2,43E+09	2,67E+09	2,53E+08	9
	2	92778	2,65E+09			
	3	102738	2,93E+09			

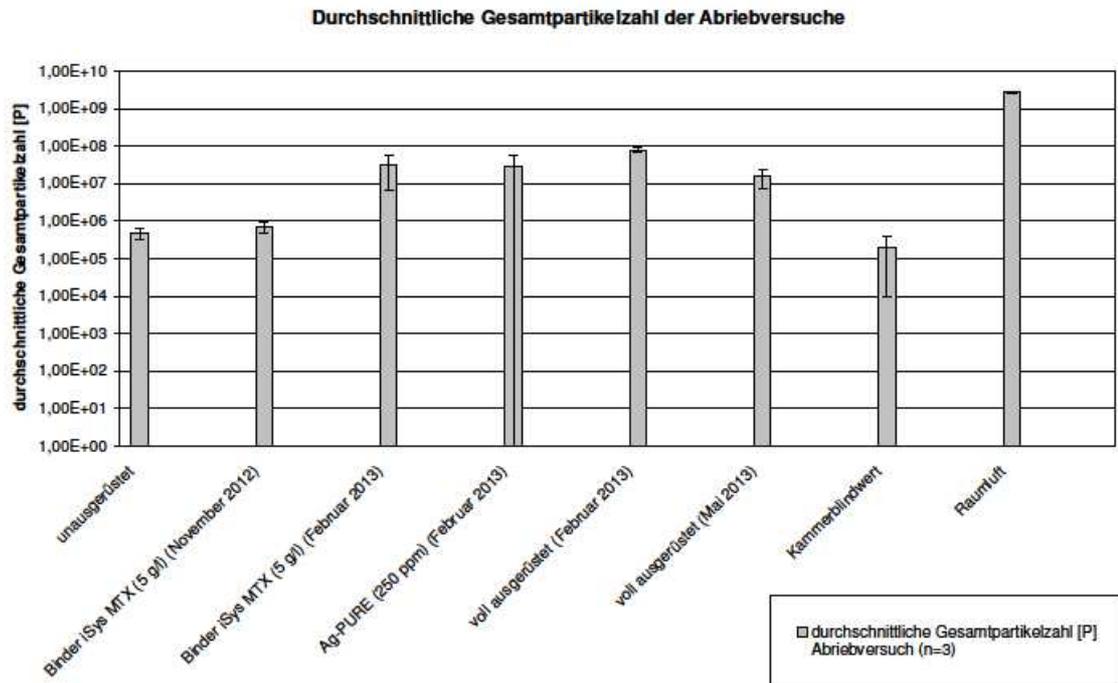


Abb. 16: Gesamtpartikelzahlen der Abriebversuche

4.1.2 Verlauf der Partikelanzahlkonzentration

Der Verlauf der Partikelanzahlkonzentration, die mit Hilfe des eingesetzten SMPS (Messbereich: 7 - 300 nm) bestimmt wurde, ist exemplarisch für die voll ausgerüstete Baumwolle aus der Charge vom Februar 2013 in Abb. 17 dargestellt. Die übrigen Abbildungen der Partikelanzahlkonzentration der Abriebversuche sind in Anhang 1 einzusehen. In Tab. 5 sind die wichtigsten Merkmale der einzelnen Konzentrationsverläufe zusammengefasst.

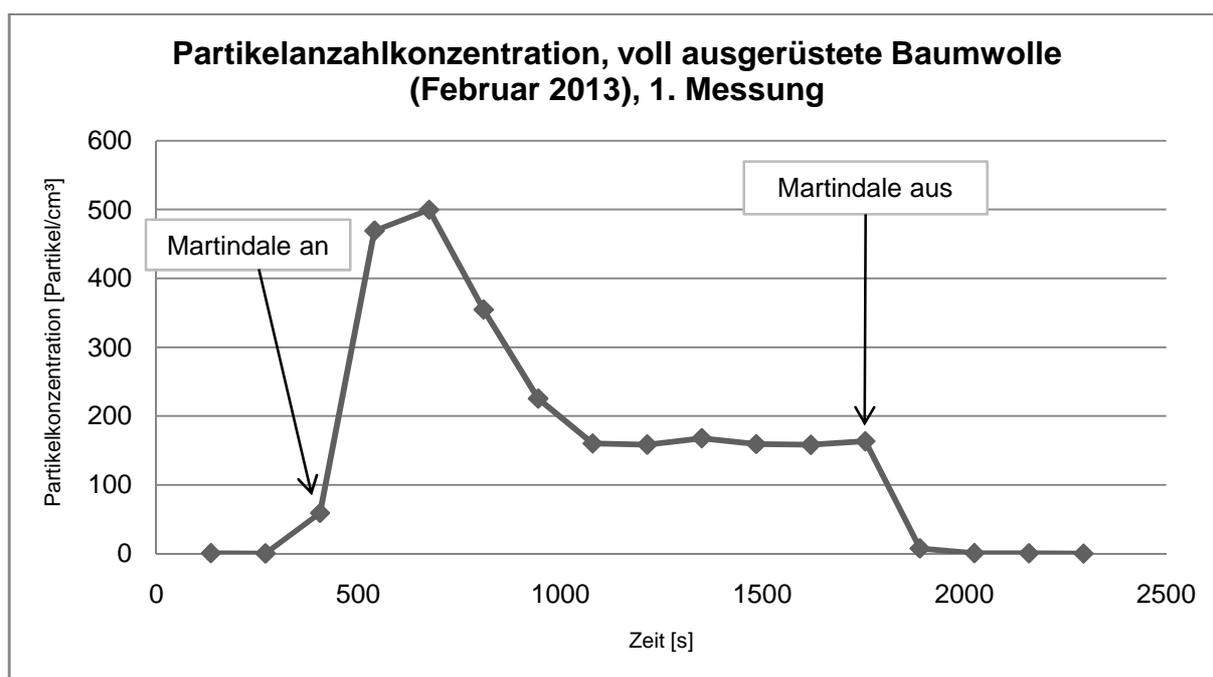


Abb. 17: Partikelanzahlkonzentration der voll ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 1. Messung

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/cm³, 174 P/cm³ und 151 P/cm³ wies die nur mit Binder ausgerüstete Baumwolle vom Februar 2013 eine vergleichsweise hohe Partikelemission auf. Die größte Abweichung der maximalen Partikelkonzentration zwischen den einzelnen Messungen zeigte die nur mit AgPURE ausgerüstete Baumwolle. Der Verlauf der Partikelkonzentration der 1. und 3. Messung der nur mit AgPURE ausgerüsteten Baumwolle stimmt relativ gut überein, wobei beide Messungen sich im Zeitpunkt des steilen Anstiegs der Partikelkonzentration unterscheiden. Die drei Messungen zeigten mit Maximalwerten der emittierten Partikel von 356 P/cm³, 68 P/cm³ und 163 P/cm³ 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/cm³, 442 P/cm³ und 467 P/cm³ 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

Ausrüstung Baumwolle	Messung	max. Partikel konz. [P/cm ³]	Zeitpunkt des Anstiegs der Partikelkonz.	Zeitraum bis zum Abfall der Werte [s]	Anmerkung
un- ausgerüstet	1	3	kein deutlicher Anstieg	-	schwankende, sehr geringe Partikelfreisetzung
	2	1			
	3	3			
Binder iSys MTX (5 g/l) (November 2012)	1	6	kein deutlicher Anstieg	-	schwankende, sehr geringe Partikelfreisetzung
	2	3			
	3	3			
Binder iSys MTX (5 g/l) (Februar 2013)	1	382	direkt nach Start der Martindale	1350	steiler Anstieg, kontinuierlicher Abfall, deutlicher Abfall nach Stopp der Martindale
	2	174	270 s nach Start der Martindale	1215	steiler Anstieg, deutlicher Abfall mit Stopp der Martindale
	3	151	810 s nach Start der Martindale	675	steiler Anstieg, kontinuierlicher Abfall, deutlicher Abfall nach Stopp der Martindale
AgPURE (250 ppm) (Februar 2013)	1	356	540 s nach Start der Martindale	945	steiler Anstieg, kontinuierlicher Abfall, deutlicher Abfall nach Stopp der Martindale
	2	68	kein deutlicher Anstieg	-	kontinuierliche Partikelkonz., Ausnahme nach 1750 s
	3	163	deutlicher Anstieg nach 1080 s	675	später, steiler Anstieg, steiler Abfall nach Stopp der Martindale
voll ausgerüstet (Februar 2013)	1	499	direkt nach Start der Martindale	1485	steiler Anstieg, deutlicher Abfall mit Stopp der Martindale
	2	442	direkt nach Start der Martindale	1620	steiler Anstieg, deutlicher Abfall mit Stopp der Martindale
	3	467	direkt nach Start der Martindale	1620	steiler Anstieg, deutlicher Abfall mit Stopp der Martindale
voll ausgerüstet (Mai 2013)	1	143	405 s nach Start der Martindale	1080	steigen und fallen der Partikelkonz. variiert
	2	47	675 s nach Start der Martindale	945	
	3	57	direkt nach Start der Martindale	1485	
Kammer- blindwert	1	8	kein deutlicher Anstieg	-	einzelne Artefakte (Ausreißer)
	2	0			
	3	6			
Raumluft	1	499	-	-	variierende Partikelkonz.
	2	442			steigende Partikelkonz.
	3	467			konstante Partikelkonz.

4.1.3 Größenklassifizierende Messung des Abriebsaerosols

Die normierte Partikelgrößenverteilung der Abriebpartikel ist exemplarisch für jedes Textil in den Abb.18 - 25 dargestellt. Die übrigen Abbildungen der normierten Partikelgrößenverteilung sind in Anhang 2 a einzusehen.

Das Maximum der normierten Partikelzahl konnte bei allen Messungen im Bereich von 250 - 289 nm festgestellt werden. Innerhalb der Dreifachmessung stimmen die Partikelgrößenverteilungen gut überein. Die Partikelgrößenverteilungen der nur mit Binder ausgerüsteten Baumwolle vom Februar 2013, der nur mit Ag-PURE ausgerüsteten Baumwolle vom Februar 2013 und des voll ausgerüsteten Textils vom Februar 2013, sowie vom Mai 2013 weisen ab einem Durchmesser von 55 nm eine steigende Partikelkonzentration auf. Bei der dritten Messung der Partikelgrößenverteilung der puren Baumwolle trat bei der Größenklasse von 10 nm ein Ausschlag mit 138 N/cm^3 auf.

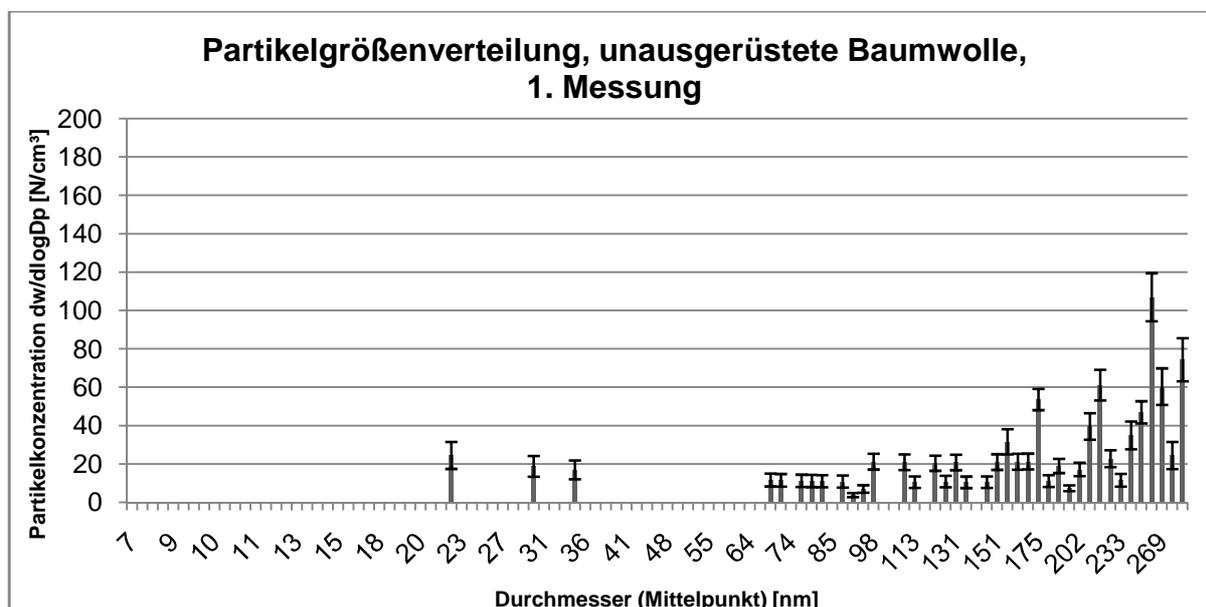


Abb. 18: Partikelgrößenverteilung der unausgerüstete Baumwolle, 1. Messung

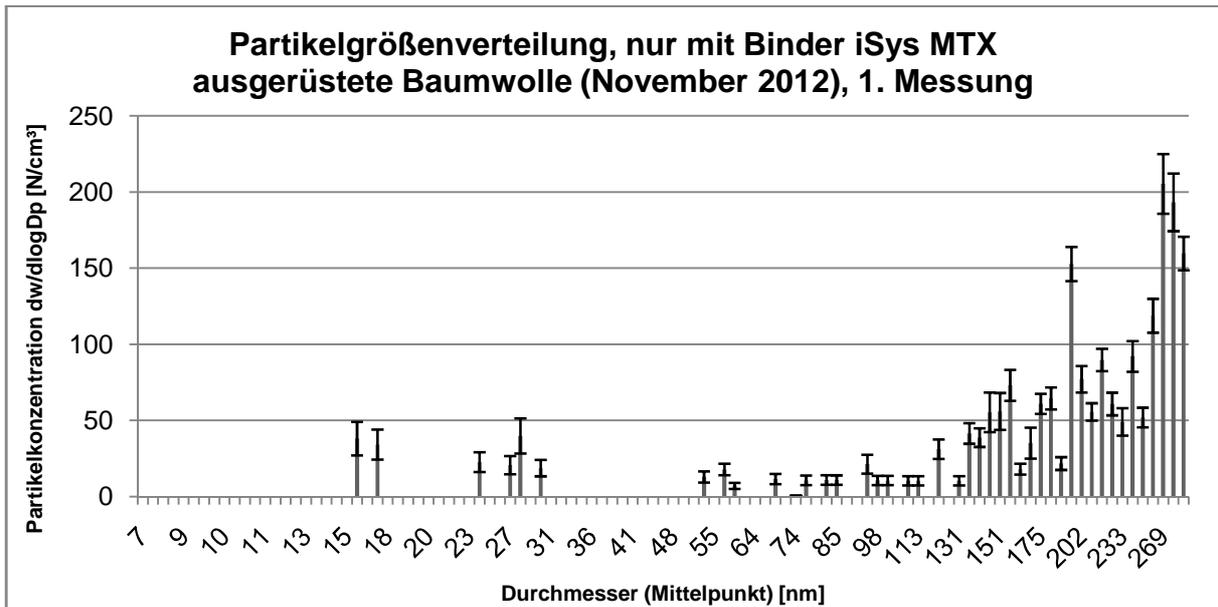


Abb. 19: Partikelgrößenverteilung der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle (November 2012), 1. Messung

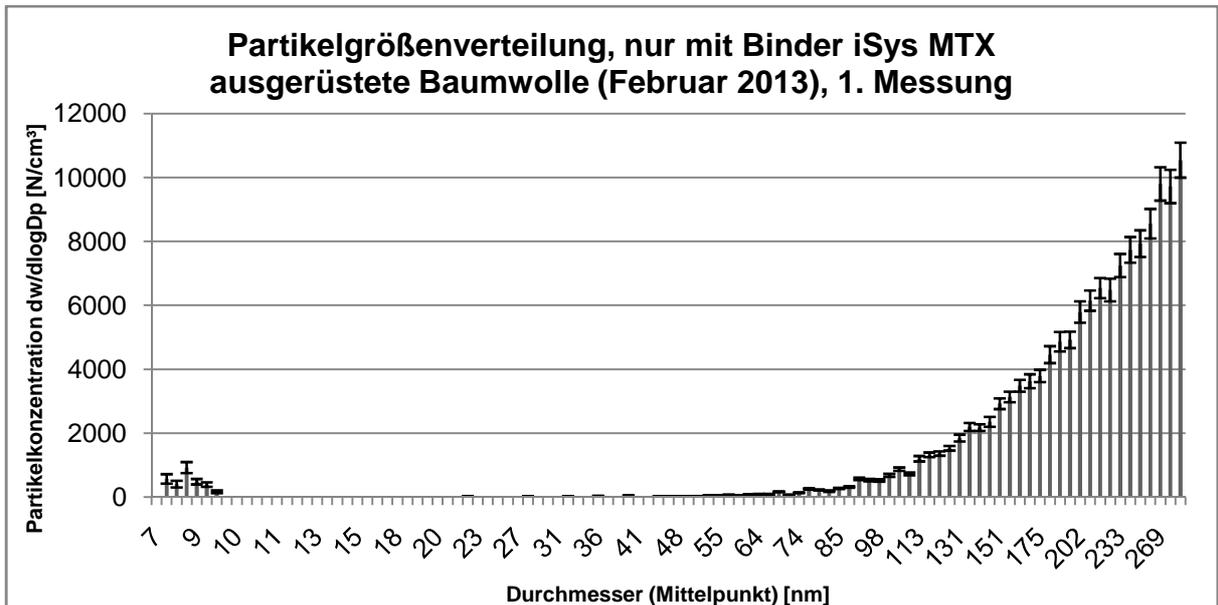


Abb. 20: Partikelgrößenverteilung der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 1. Messung

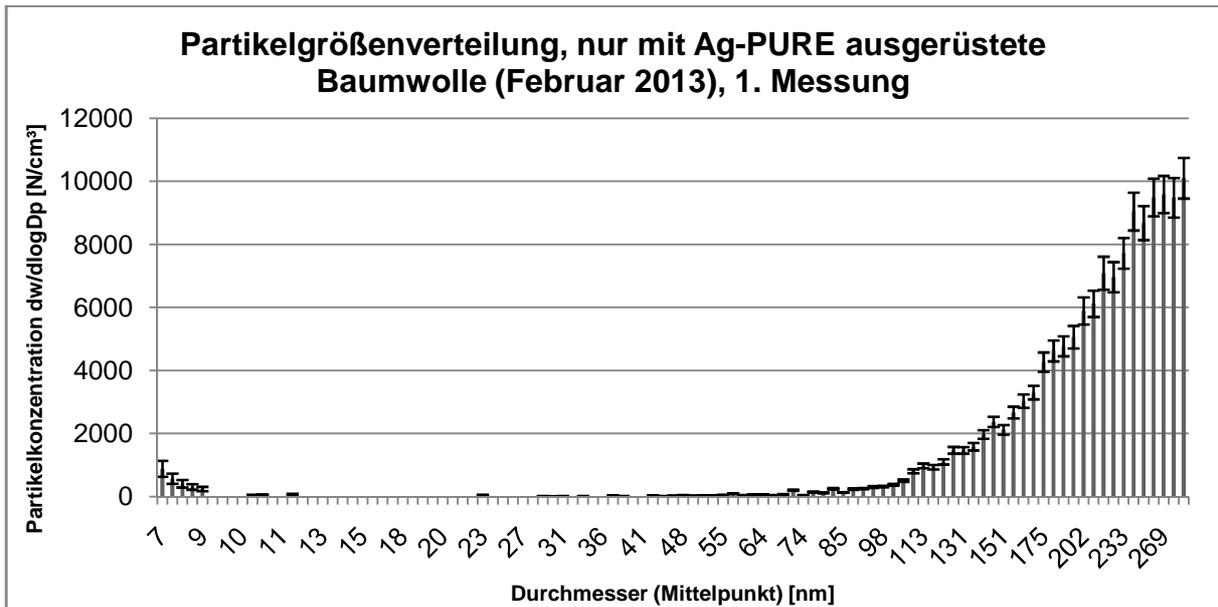


Abb. 21: Partikelgrößenverteilung der nur mit AgPURE ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 1. Messung

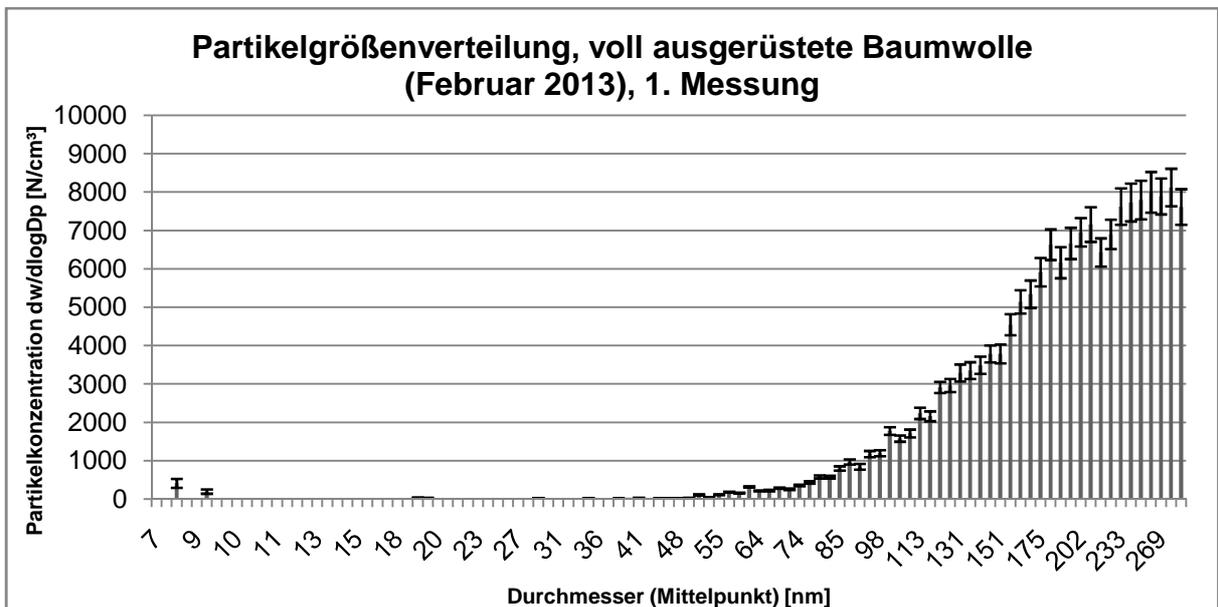


Abb. 22: Partikelgrößenverteilung der voll ausgerüsteten Baumwolle, 1. Messung

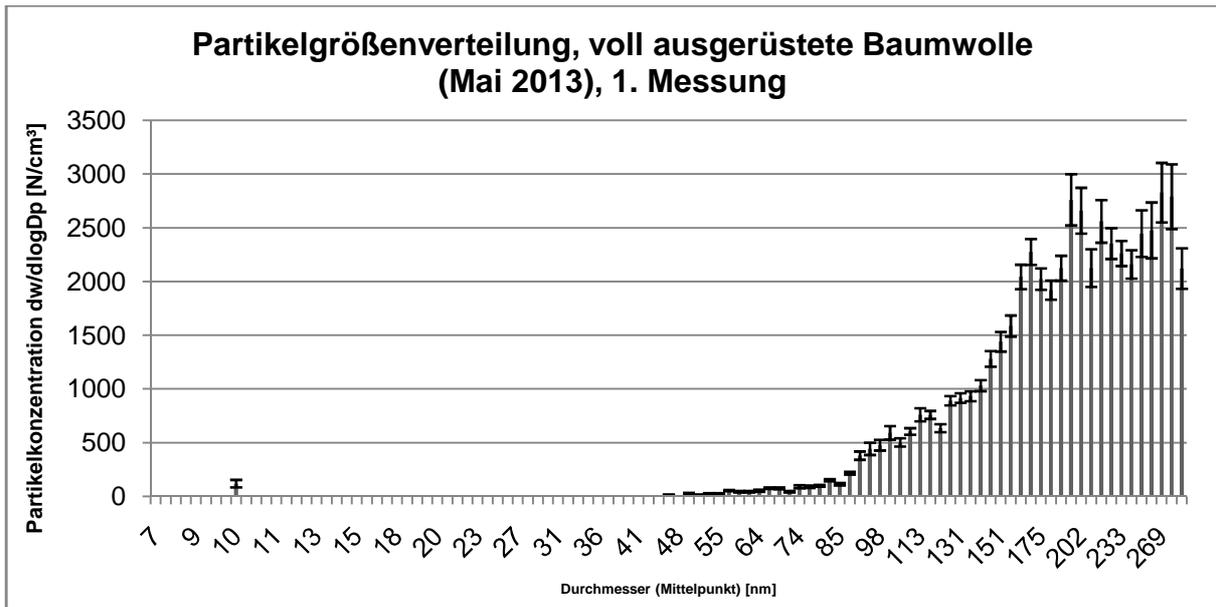


Abb. 23: Partikelgrößenverteilung der voll ausgerüsteten Baumwolle (Mai 2013), 1. Messung

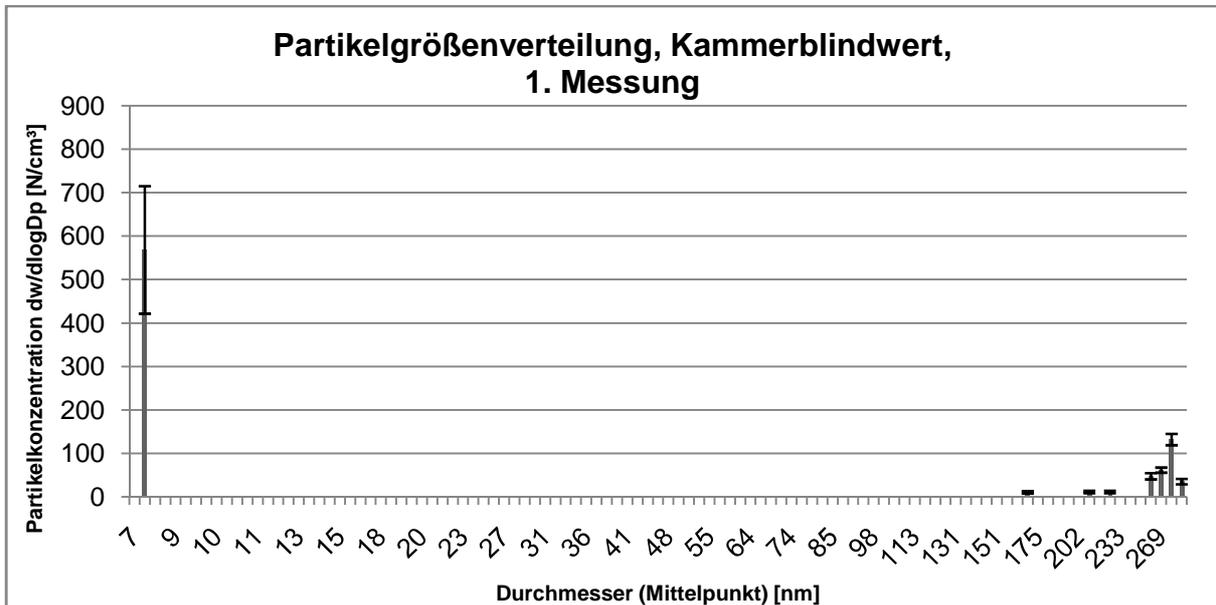


Abb. 24: Partikelgrößenverteilung des Kammerblindwert, 1. Messung

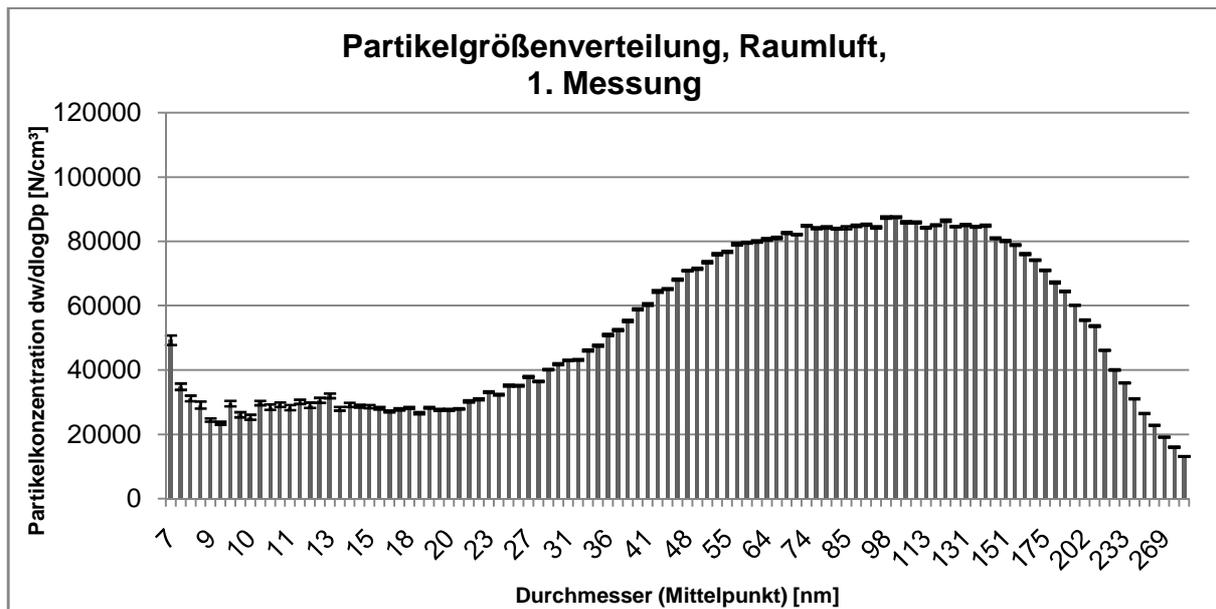


Abb. 25: Partikelgrößenverteilung der Partikel in der Raumluf, 1. Messung

4.1.4 Partikelsammlung mittels NAS und REM/EDX-Analyse

Die mittels NAS auf Silicium-Wafern gesammelten Proben wurden am REM/EDX (Typ Zeiss Gemini/Bruker) der Universität Bremen (FB Geowissenschaften) rasterelektronenmikroskopisch ausgewertet. Für jede der Baumwollproben wurden drei Messungen analysiert. Mittels SE-Detektor wurden 5 Bildfelder bei einer 5.000x Vergrößerung und 5 Bildfelder bei einer 100.000x Vergrößerung auf Matrixbruchstücke und Partikel untersucht. Die Ergebnisse der REM-Auswertung sind in Tab. 7 zusammengefasst. Exemplarische REM-Aufnahmen sind in den Abb. 26-29 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. 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.

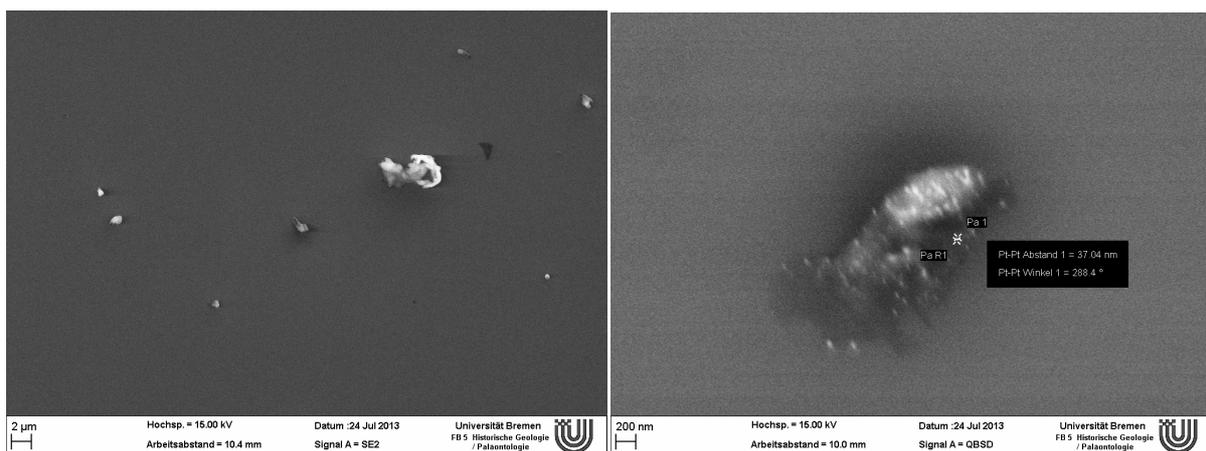


Abb. 26: REM-Aufnahme: voll ausgerüstetes Textil (Februar 2013), SE-Detektor, 5.000x, Übersicht über Matrixbruchstücke

Abb. 27: REM-Aufnahme: voll ausgerüstetes Textil (Mai 2013), QBSD-Detektor, 50.000x, erkennbar sind hellere Bereiche mit nanoskaligen Abmessungen, diese konnten mittels EDX-Analyse als vom Silber stammend identifiziert werden



Abb. 28: REM-Aufnahme: voll ausgerüstetes Textil (Mai 2013), EDX-Detektor, 50.358x, Markiert ist der Punkt, an dem das in Abb. 29 dargestellte Spektrum aufgenommen wurde

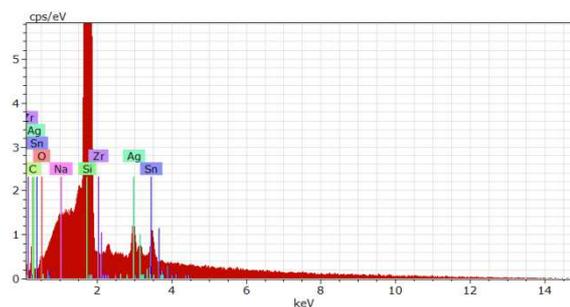


Abb. 29: EDX-Spektrum: voll ausgerüstetes Textil (Mai 2013), deutlich erkennbar ist das Silbersignal

Tab. 6: REM-Auswertung für die Baumwolltextilien

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

4.1.5 Gewichtsverlust und Silbergehalt des Grobstaubes

Die Ergebnisse der Masseverluste nach 1250 Scheuertouren nach der ersten Methode sind in Tab. 7 dargestellt. Der Abriebprozess bewirkte bei der voll ausgerüsteten Baumwolle einen Masseverlust von 0,83 % und bei der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle einen Massenverlust von 1,5 %.

Die Massendifferenzen der zweiten Bestimmungsmethode sind in Tab. 8 dargestellt. Es fällt auf, dass zum Teil negative Massendifferenzen bestimmt wurden. Insbesondere die hoch emittierenden Textilien (vgl. Kapitel 4.1.1) der Produktionschargen von 2013 lassen keinen deutlichen Massenverlust erkennen.

Die bestimmten Silbergehalte des groben Abriebs zeigt die Tab. 9. Mit einem mittleren Silbergehalt von $97 \pm 15 \mu\text{g/l}$ ist der Gehalt an Silber in dem Abrieb des nur mit AgPURE ausgerüsteten Baumwolltextils am höchsten. Die voll ausgerüsteten Baumwolltextilien aus den Chargen von Februar 2013 und Mai 2013 weisen ebenfalls einen erhöhten Silbergehalt auf, wobei der Silbergehalt des Textils aus der Charge vom Mai 2013 ca. dreimal so hoch ist. Mit $81 \pm 17 \mu\text{g/l}$ konnte im Grobabrieb des voll ausgerüsteten Baumwolltextils vom Mai 2013 annähernd soviel Silber nachgewiesen werden, wie im nur mit AgPURE ausgerüsteten Textil.

Auffällig ist, dass in der unausgerüsteten Baumwolle und in dem nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolltextil mit $8,3 \pm 5,4 \mu\text{g/l}$ bzw. $8,6 \pm 1,5 \mu\text{g/l}$ Silber nachgewiesen wurde. Für eine vorliegende Kontamination an den Gerätschaften sprechen die bestimmten Silbergehalte der Blindwerte der Martindale, der Schläuche und der Waschflasche (vgl. Tab. 10). So ergab eine Einfachmessung des Blindwerts der Martindale einen Silbergehalt von $25 \mu\text{g/l}$.

Tab. 7: Masseverlust nach 1250 Scheuertouren (Trocknung bei 105 °C bis zur Massenkonstanz)

Ausrüstung Baumwolle	Masseverlust [mg] nach 1250 Scheuertouren	Masseverlust [%] vom Ausgangsmaterial
unausgerüstet	0,55	0,016
nur Binder iSys MTX (5 g/l) (Februar 2012)	48,9	1,5
nur AgPURE (250 ppm) (Februar 2012)	0,75	0,022
voll ausgerüstet (Februar 2012)	27,5	0,83

Tab. 8: Massenverlust nach 1250 Scheuertouren (24 h Equilibrierung bei 63 % r. LF. und 20 °C)

Ausrüstung Baumwolle	Messung	Massendifferenz vor und nach dem Abriebprozess [mg]	Mittelwert der Massendifferenz [mg]	STABW
unausgerüstet	1	-0,3	0,77	0,97
	2	1,0		
	3	1,6		
Binder iSys MTX (5 g/l) (November 2012)	1	1,5	-2,4	3,6
	2	-5,7		
	3	-3,1		
AgPURE (250 ppm) (Februar 2013)	1	14	11	4,0
	2	6,3		
	3	13		
voll ausgerüstet (Februar 2013)	1	-8,5	1,3	8,6
	2	7,3		
	3	5,1		
voll ausgerüstet (Mai 2013)	1	-2,2	-4,3	2,5
	2	-7,1		
	3	-3,5		

Tab. 9: Silbergehalt des groben Abriebs (externe Analyse mittels drucklosen Aufschluss mit HNO₃ und Atom-Absorptions-Spektroskopie)

Ausrüstung Baumwolle	Messung	Silbergehalt [µg/l]	Mittelwert des Silbergehalts [µg/l]	STABW
unausgerüstet	1	3,0	8,3	5,4
	2	14		
	3	8,1		
Binder iSys MTX (5 g/l) (November 2012)	1	7,0	8,6	1,5
	2	10		
	3	8,8		
AgPURE (250 ppm) (Februar 2013)	1	111	97	15
	2	98		
	3	81		
voll ausgerüstet (Februar 2013)	1	64	81	17
	2	98		
	3	81		
voll ausgerüstet (Mai 2013)	1	30	28	5,0
	2	33		
	3	23		

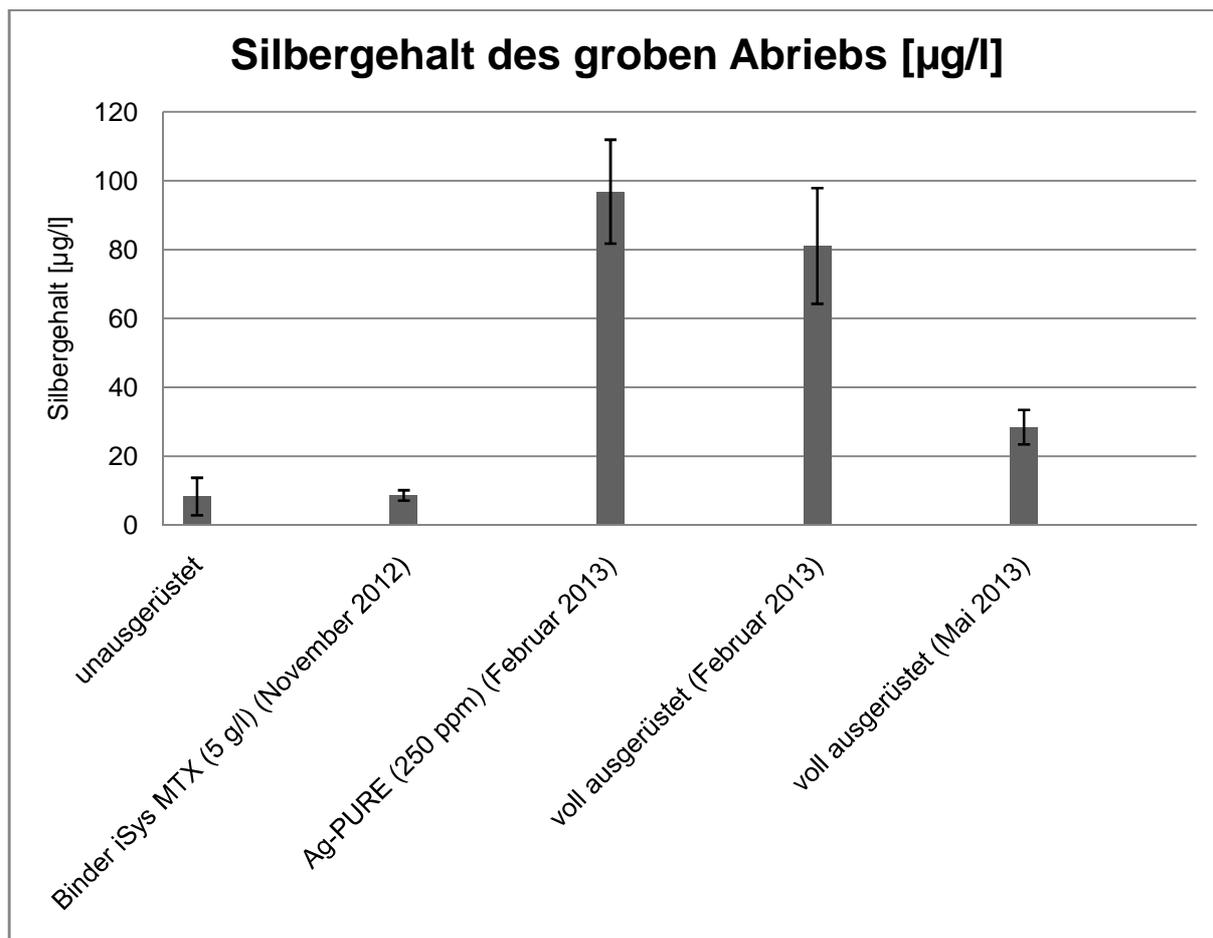


Abb. 30: Silbergehalt des groben Abriebs

Tab. 10: Silbergehalt der Blindwerte (Schlauch, Waschflasche und Martindale)

Blindwert	Silbergehalt [$\mu\text{g/l}$]
Schlauch	1,7
Waschflasche	1,1
Martindale	25

4.2 Projekt Freisetzung und Wiederfindung synthetischer Ag-NP aus dem Pflanzenstärkungsmittel Nano-Argentum 10 in der Raumluft und auf Oberflächen

4.2.1 Wischprobenahme und Wiederfindung auf verschiedenen Oberflächen

Der Silbergehalt aller drei jeweils einfach besprühten Wischtücher (vgl. S.39) lag bei 8 µg/Wischtuch, so dass die theoretische Masse des in die Versuchskammer eingebrachten Silbers durch zehnmaliges Sprühen 80 µg betrug. Die berechneten Einzel- und Gesamtwiederfindungen beziehen sich auf diesen Wert und sind in Tab. 11 dargestellt. Die Blindwerte, die zwischen den Sprühversuchen entnommen wurden, liegen mit Ausnahme von G3 mit dem Wert 7 µg/Wischtuch in einem Bereich von ≤ 1 µg/Wischtuch.

Die gemittelten Gesamtwiederfindungen des Silbers liegen bei 110 ± 7 % (Glas), $64 \pm 2,9$ % (PE-Folie), $53 \pm 5,2$ % (Tapete) und $56 \pm 3,3$ % (Spanplatte). Die Gesamt-WDF innerhalb der Dreifachmessung einer Matrix stimmen untereinander gut überein. Zudem sind die Verhältnisse zwischen Proben 1 (Grundfläche) und Proben 2 (übrige Flächen) innerhalb der Matrices ähnlich. Die einzige Ausnahme bildet Messung G3.

Die Materialproben, bei denen nicht von einer statistischen Verteilung des Silbers ausgegangen werden kann, dienen als qualitative Bestätigung eines Eindringens respektive Verbleibs des Silbers in der Matrix und wurden somit für die Bestimmung der mittleren Wiederfindung nicht berücksichtigt.

Die Silbergehalte der Materialproben stimmen innerhalb der Matrices gut überein (vgl. Tab. 12). Einzige Ausnahme stellt die Probe PE3 dar, die mit einem Silbergehalt von 4 µg/Probe von denen der Proben PE1 und PE2 abweicht. Da sich der bestimmte Silbergehalt auf Stichproben der Materialien bezieht, müsste der anzugebene Silbergehalt auf die Gesamtfläche umgerechnet werden. Wegen einer zu großen Unsicherheit erfolgte keine Umrechnung.

Die bei den Wischprobenahmen aufgenommenen Daten von Temperatur, Druck und Luftfeuchtigkeit sind ergänzend in Anhang 3 aufgeführt. Für die jeweilige Messung sind die Daten vor dem Sprühen und nach dem Öffnen der Kammer dargestellt.

Tab. 11: Wiederfindung des Silbers in den Wischproben in % bei 10x Sprühen

Oberflächen	Messung	Probe	Ag [µg/Wischtuch]	Ag-Gesamt [µg]	Einzel-WDF [%]	Gesamt-WDF [%]	mittlere Gesamt-WDF	STABW
Glas	G1	BW	<1	-	-	-	110	6,6
		P1	52	92	65	115		
		P2	40		50			
	G2	BW	<1	-	-	-		
		P1	48	90	60	113		
		P2	42		53			
	G3	BW	7	-	-	-		
		P1	40	82	50	103		
		P2	42		53			
PE-Folie	PE1	BW	1	-	-	-	64	2,9
		P1	18	50	23	63		
		P2	32		40			
	PE2	BW	1	-	-	-		
		P1	18	50	23	63		
		P2	32		40			
	PE3	BW	1	-	-	-		
		P1	20	54	25	68		
		P2	34		43			
Tapete	T1	BW	1	-	-	-	53	5,2
		P1	1	38	1	48		
		P2	37		46			
	T2	BW	<1	-	-	-		
		P1	<1	46	-	58		
		P2	46		58			
	T3	BW	1	-	-	-		
		P1	<1	44	-	55		
		P2	44		55			
Spanplatte	S1	BW	<1	-	-	-	56	3,3
		P1	10	44	13	55		
		P2	34		43			
	S2	BW	<1	-	-	-		
		P1	11	43	14	54		
		P2	32		40			
	S3	BW	<1	-	-	-		
		P1	12	48	15	60		
		P2	36		45			

Tab. 12: Silbergehalt der Materialprobe in µg/Probe von PE-Folie, Tapete und Spanplatte

Oberflächen	Messung	Materialprobe [µg/Probe]
PE-Folie	PE-1	<1
	PE-2	<1
	PE-3	4
Tapete	T1	3
	T2	5
	T3	5
Spanplatte	S1	3
	S2	4
	S3	3

4.2.2 Oberflächenkontaktproben

Die Oberflächenkontaktproben wurden mittels REM/EDX qualitativ auf den Nachweis von Ag-NP ausgewertet. Partikel und Agglomerate wurden auf zufällig ausgewählten Teilflächen der Probe vermessen und mit Hilfe der EDX-Spektren gemäß ihrer Elemente klassifiziert.

In Tab. 13 sind die Ergebnisse der REM-Auswertung zusammengefasst. Die mittels SE-Detektor erfassten REM-Aufnahmen und die dazugehörigen EDX-Spektren sind in den Abbildungen 33 - 48 dargestellt.

Die Abbildungen 31 und 32 zeigen zwei exemplarische REM-Aufnahmen der porösen, adhäsiven Oberfläche des Leit-Tabs. Auf den Kontaktproben der Glasoberfläche konnten Silberpartikel sowohl auf der Probe direkt nach dem Sprühen als auch auf der Probe vier Tage nach dem Sprühen nachgewiesen werden. Die hellen, unregelmäßig verteilten Bereiche mit Silbersignal wiesen Abmessung in einem Bereich von 40 - 90 nm auf.

Auf beiden Abdruckproben der PE-Folie konnten mittels EDX-Analyse Silber nachgewiesen werden. Im Vergleich zur Glasoberfläche war das Silber jedoch einheitlicher verteilt (vgl. Abb. 37). Die silberhaltigen Bereiche auf der Probe direkt nach dem Sprühen wiesen Abmessungen zwischen 750 - 830 nm auf. Für einen weiter fortschreitenden Agglomerations- oder Kristallisationsprozess sprechen die höheren Abmessungen in einem Bereich von 1350 - 1700 nm 4 Tage nach dem Sprühen.

Aufgrund der rauen Tapetenoberfläche, die für eine Oberflächenkontaktprobenahme weniger gut geeignet ist, wurden für diese Matrix jeweils zwei Probenahmen durchgeführt, eine mit stärkerem und eine mit schwächerem Andruck auf die Matrix. Silber konnte hier ausschließlich bei der Kontaktprobe der direkten Messung nach dem Sprühen bei stärkerem Druckaufwand nachgewiesen werden (vgl. Abb. 41 und 43). Die Oberflächenkontaktproben der Tapete wiesen deutliche Faserbruchstücke auf. Mittels EDX-Analyse konnte häufig Titan auf den Faserbruchstücken nachgewiesen werden. Das Titan kann der Tapete zugeordnet werden.

Es waren mehrere Bildfelder nötig, um Silber auf der gering und inhomogen belegten Spanplattenoberfläche zu finden. Die Abmessungen variierten um einen Messbereich von 70 - 400 nm. Das EDX-Spektrum der Messung vier Tage nach dem Besprühen der Spanplatte zeigte zusammen mit Silber-Signalen auch Eisen- und Aluminium-Signale ungeklärten Ursprungs.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass auf allen Oberflächen Silbernanopartikel nachgewiesen werden konnten. Der Nachweis auf Tapete ist aufgrund von Matrixeffekten erschwert. Es konnte keine signifikante Partikelemission im Bereich der Primärpartikel von 10 - 30 nm nachgewiesen werden. Neben Kohlenstoff und Sauerstoff wurde häufig Schwefel, einer unbekanntem Quelle und Natrium und Chlor, die als Salzkristalle identifiziert werden konnten, nachgewiesen.

Tab. 13: Merkmale der Oberflächenkontaktproben, direkt nach dem Sprühen und 4 Tage nach dem Sprühen

Oberflächen	Zeitpunkt der Probenahme nach dem Sprühen	silberhaltige Partikel/ Agglomerate	Abmessung Partikel/ Agglomerate	weitere Elemente	Anmerkung
Glas	direkt	ja	40 - 60 nm	Na,Cl,S,P	kleine Ag-Partikel, dichte Belegung
	4 Tage	ja	50 - 90 nm	Na,Cl,S,Al	mehrere Bildfelder nötig um Ag-Signale zu erhalten
PE-Folie	direkt	ja	770 - 830 nm	Na,Cl,S	viele Ag-Agglomerate mit deutlichem Ag-Signal
	4 Tage	ja	75 nm, 800 nm und 1300 -1600 nm	Na,Cl,S,Si	größere Agglomerate mit deutlichem Ag-Signal
Tapete	direkt	ja	40 - 60 nm und 100 - 200 nm	Na,S	mehrere Bildfelder nötig um Ag-Signale zu erhalten
	4 Tage	nein	80 nm und 200 nm	Na,S,P,Si, Al	kein Ag-Signal
Spanplatte	direkt	ja	70 - 400 nm	Na,Cl,S	mehrere Bildfelder nötig um Ag-Signale zu erhalten
	4 Tage	ja	70 - 120 nm	Na,Mg,Si, Fe,S,Al	mehrere Bildfelder nötig um Ag-Signale zu erhalten

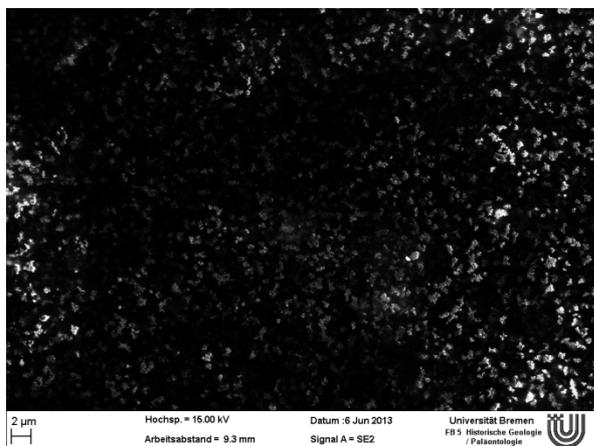


Abb. 31: REM-Aufnahme, Oberfläche des Leit-Tabs, SE-Detektor, 5.000x Vergrößerung

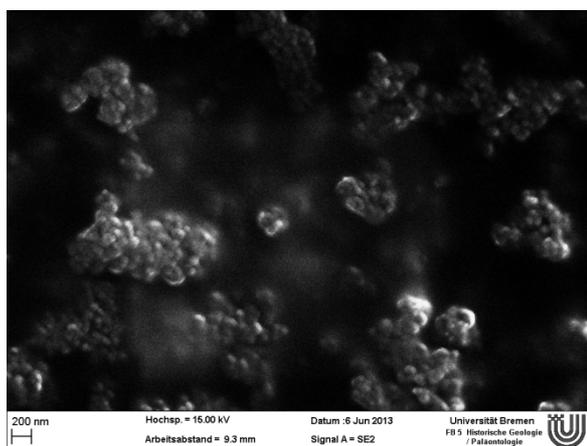


Abb. 32: REM-Aufnahme, Oberfläche des Leit-Tabs, SE-Detektor, 50.000x Vergrößerung

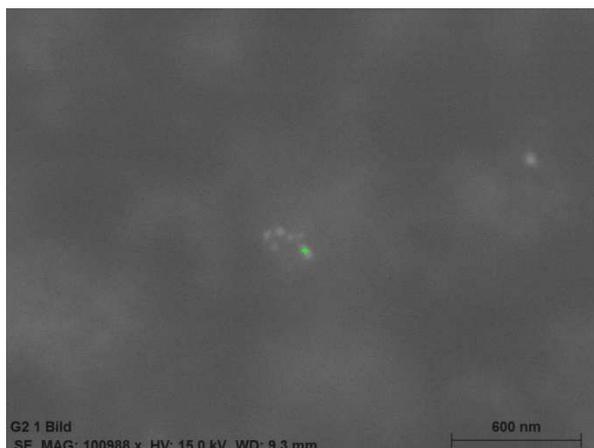


Abb. 33: REM-Aufnahme, Kontaktprobe der Glasoberfläche, direkte Probenahme, 100.000x Vergrößerung

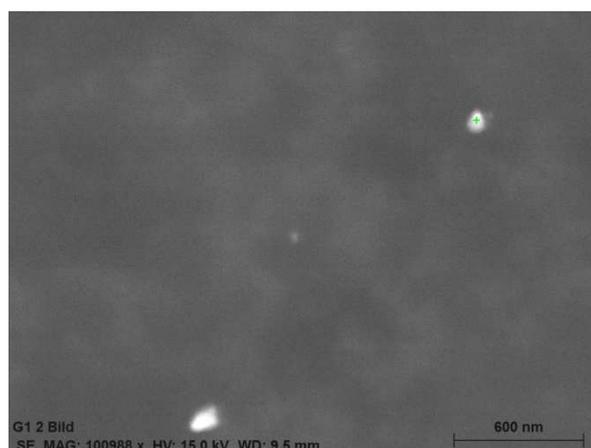


Abb. 34: REM-Aufnahme, Kontaktprobe der Glasoberfläche, Probenahme nach 4 Tagen, 100.000x Vergrößerung

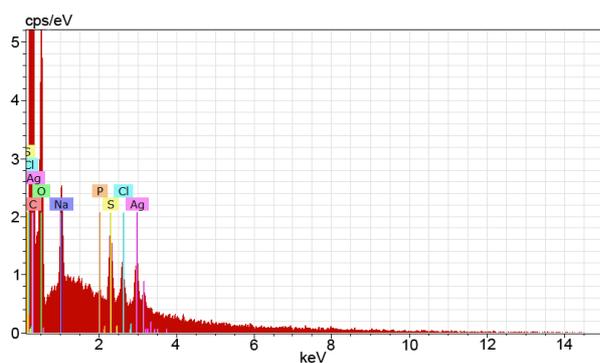


Abb. 35: EDX-Spektrum der Kontaktprobe der Glasoberfläche, direkte Probenahme

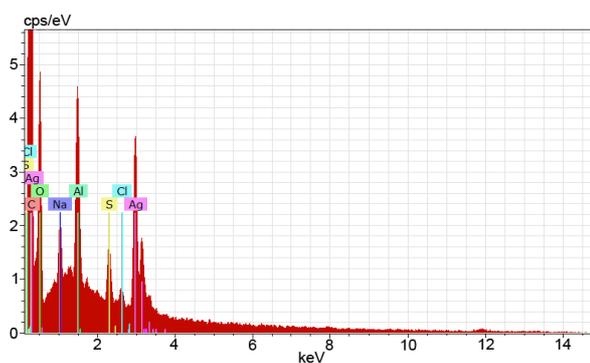


Abb. 36: EDX-Spektrum der Kontaktprobe der Glasoberfläche, Probenahme nach 4 Tagen

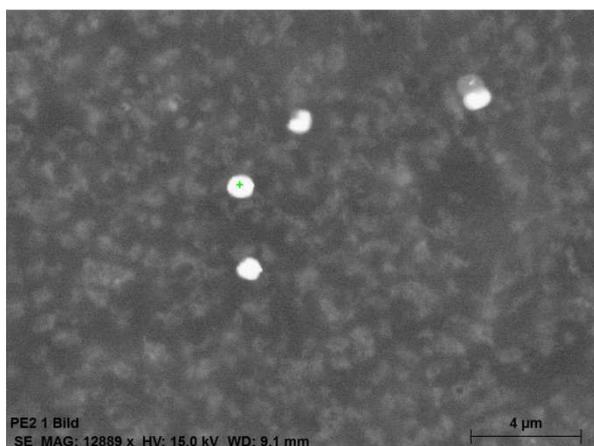


Abb. 37: REM-Aufnahme, Kontaktprobe der PE-Folienoberfläche, direkte Probenahme, 100.000x Vergrößerung

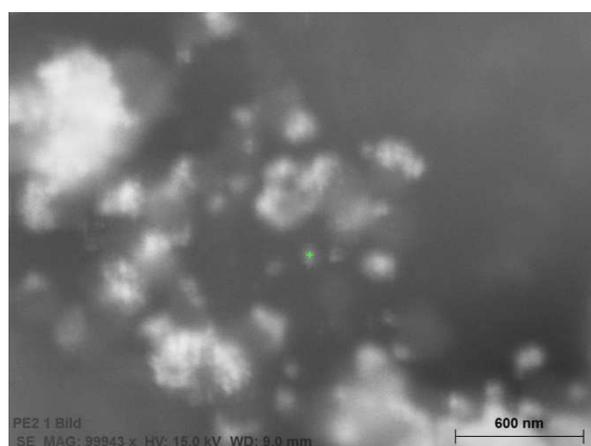


Abb. 38: REM-Aufnahme, Kontaktprobe der PE-Folienoberfläche, Probenahme nach 4 Tagen, 100.000x Vergrößerung

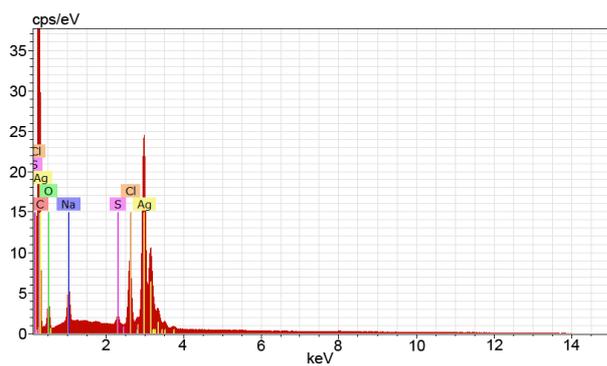


Abb. 39: EDX-Spektrum der Kontaktprobe der PE-Folienoberfläche, direkte Probenahme

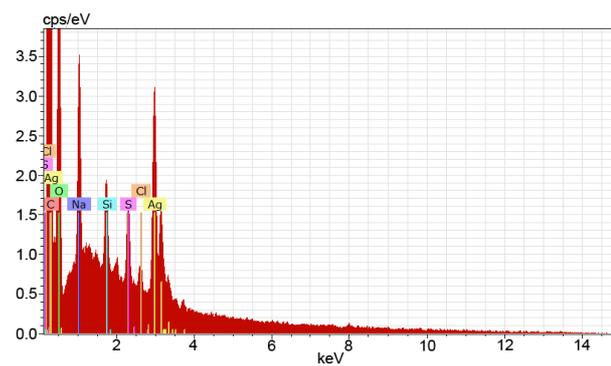


Abb. 40: EDX-Spektrum der Kontaktprobe der PE-Folienoberfläche, Probenahme nach 4 Tagen

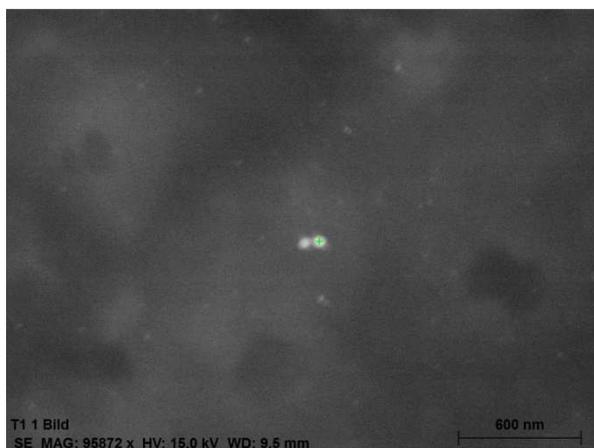


Abb. 41: REM-Aufnahme, Kontaktprobe der Tapetenoberfläche, direkte Probenahme, 100.000x Vergrößerung



Abb. 42: REM-Aufnahme, Kontaktprobe der Tapetenoberfläche, Probenahme nach 4 Tagen, 100.000x Vergrößerung

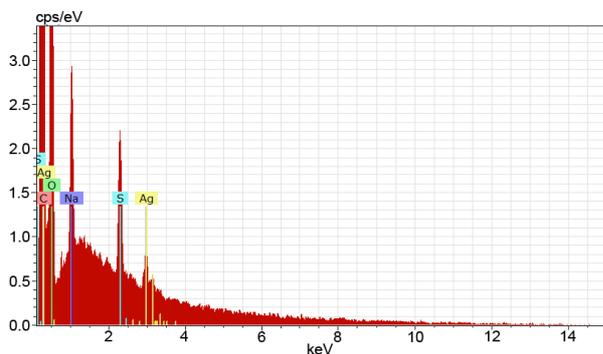


Abb. 43: EDX-Spektrum der Kontaktprobe der Tapetenoberfläche, direkte Probenahme

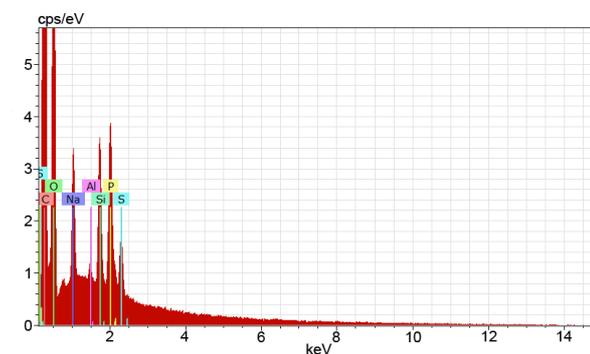


Abb. 44: EDX-Spektrum der Kontaktprobe der Tapetenoberfläche, Probenahme nach 4 Tagen

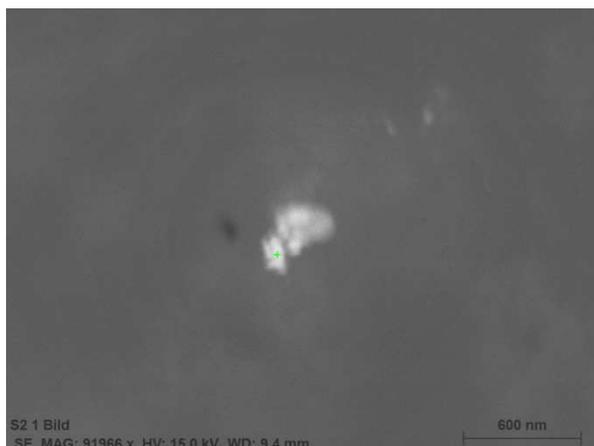


Abb. 45: REM-Aufnahme, Kontaktprobe der Spanplattenoberfläche, direkte Probenahme, 100.000x Vergrößerung

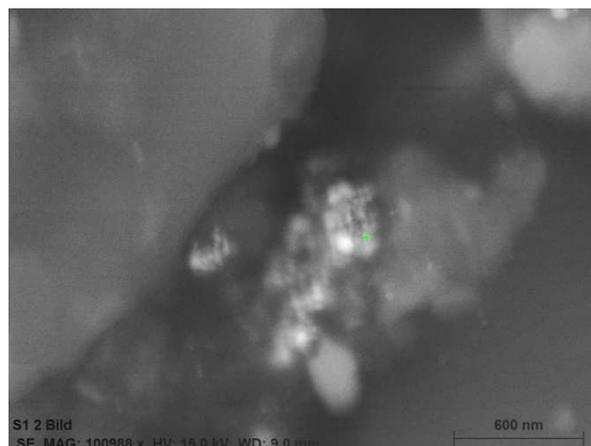


Abb. 46: REM-Aufnahme, Kontaktprobe der Spanplattenoberfläche, Probenahme nach 4 Tagen, 100.000x Vergrößerung

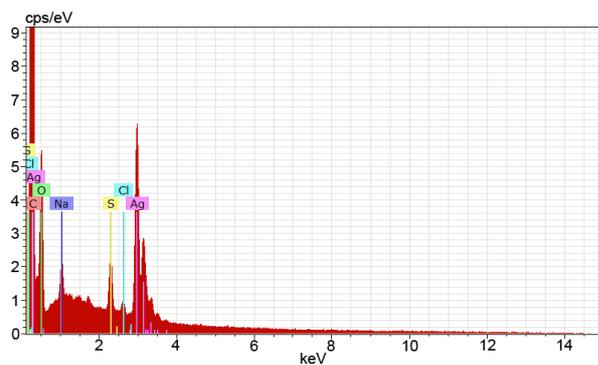


Abb. 47: EDX-Spektrum der Kontaktprobe der Spanplattenoberfläche, direkte Probenahme

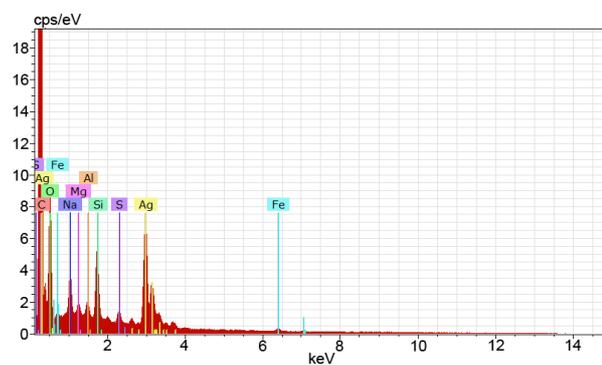


Abb. 48: EDX-Spektrum der Kontaktprobe der Spanplattenoberfläche, Probenahme nach 4 Tagen

4.2.3 Simulation der Freisetzung in Innenraumluft - SMPS,NAS,REM/EDX-Analyse

Bei allen vier Messungen, die 2 Tage nach dem Sprühen durchgeführt wurden, lagen die Gesamtpartikelzahlen gegenüber den direkten Messungen höher (vgl. Tab. 14).

Mit $5,69 \cdot 10^5$ Partikeln und $5,24 \cdot 10^5$ Partikeln stimmten die Gesamtpartikelzahlen der Messung 2 Tage nach dem Sprühen der Proben 2 und 3 gut überein. In der Abbildung 49 sind die Partikelkonzentrationsverläufe aller acht Messungen dargestellt. Die Verläufe wiesen mit maximal 25 P/cm^3 pro Größenbereichscan eine sehr geringe Konzentration auf. Bei den Messungen 2 Tage nach dem Sprühen der Proben 2 und 3 konnte ein Maximum der normierten Partikelzahl im Größenbereich von 55 nm bis 151 nm festgestellt werden. Bei der 1. Probe ist zu berücksichtigen, dass die DMA-Einheit des SMPS 3936 verspätet eingeschaltet wurde, so dass die ersten zwei Messwerte bei der Auswertung unberücksichtigt blieben.

In den Abbildungen 50 und 51 sind exemplarisch die Partikelgrößenverteilungen der Probe 2 dargestellt. Die übrigen Abbildungen befinden sich im Anhang 2b. Innerhalb eines Größenspektrums kann eine schnelle Änderung der Partikelanzahlkonzentration zur Entstehung von Artefakten führen. Gründe für die Entstehung von Artefakten können zudem Schwankungen des Geräteflusses oder Ausgleichsregelungen der Pumpe seien. In den nachfolgenden Ergebnissen wurden einzelne Artefakte berücksichtigt und aus der Auswertung entfernt. Alle acht auf Silicium-Wafern gesammelten Luftproben wurden rasterelektronenmikroskopisch ausgewertet. Für jede Probe wurden fünf Bildfelder bei einer $5.000x$ Vergrößerung, fünf Bildfelder bei einer $10.000x$ Vergrößerung und zehn Bildfelder bei einer $100.000x$ Vergrößerung auf nanopartikuläre Strukturen und Agglomerate sowie ihre Elementzusammensetzung untersucht. Für die ersten fünf Bildfelder bei einer $5.000x$ Vergrößerung wurde der Sekundärelektronen-Detektor genutzt. Um die schweren Elemente leichter zu identifizieren, wurde für die fünfzehn übrigen Bildfelder ein Rückstreu-Detektor verwendet. Mittels EDX-Analyse wurde die Elementzusammensetzung partikulärer Strukturen untersucht. Für keine der Proben wurde Silber auf den Sammelträgern gefunden. Die Herkunft identifizierter Verunreinigungen wie Chrom, Mangan, Eisen, Nickel ist unbekannt.

Tab.14: Gesamtpartikelzahl des Kammerblindwerts und der sechs Messungen (vor und nach dem Sprühen)

Probe	Zeitpunkt der Messung	¹ Totale Konzentration [P/cm ³]	⁴ GPZ [P]	GPZ - KBW [P]	³ LF. [%]
⁵ KBW	direkt	2	5,84E+04	-	50
	nach 2 Tagen	36	1,01E+06	-	50,6
² ₁	direkt	12	3,46E+05	2,88E+05	53,9
	nach 2 Tagen	71	2,03E+06	1,02E+06	52,9
2	direkt	21	5,99E+05	5,41E+05	57,1
	nach 2 Tagen	235	6,71E+06	5,69E+06	68,6
3	direkt	26	7,46E+05	6,88E+05	56,4
	nach 2 Tagen	219	6,26E+06	5,24E+06	80,3

¹Totale Konzentration = Summe der ungewichteten Gesamtkonzentrationen über alle Größenklassen, ²₁ = 1. Messung ohne ersten beiden Messwerte, ³LF = Luftfeuchtigkeit, ⁴GPZ = Gesamtpartikelzahl, ⁵KBW = Kammerblindwert

Partikelkonzentrationsverläufe

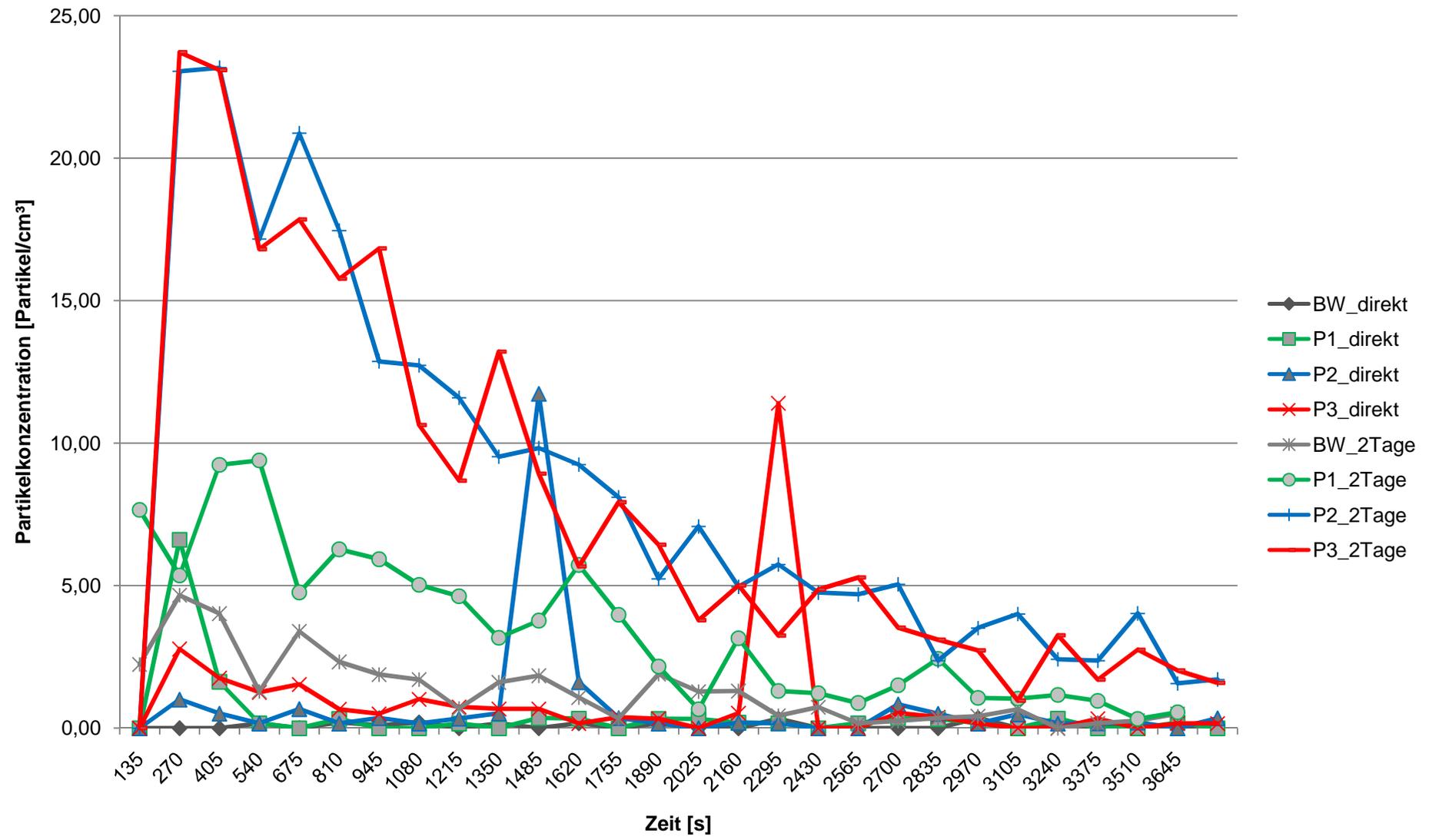


Abb. 49: Verläufe der Partikelkonzentrationen des Blindwertes und der drei Messungen jeweils direkt und 2 Tage nach dem Sprühen

Tab.15: Merkmale der Partikelgrößenverteilung

Probe	Zeitpunkt der Messung	Größenklassen der normierten Partikelverteilung [nm]
KBW	direkt	55 - 202
	nach 2 Tagen	23 - 289
**1	direkt	85 - 289
	nach 2 Tagen	15 - 289
2	direkt	55 - 289
	nach 2 Tagen	15 - 289
3	direkt	48 - 289
	nach 2 Tagen	15 - 289

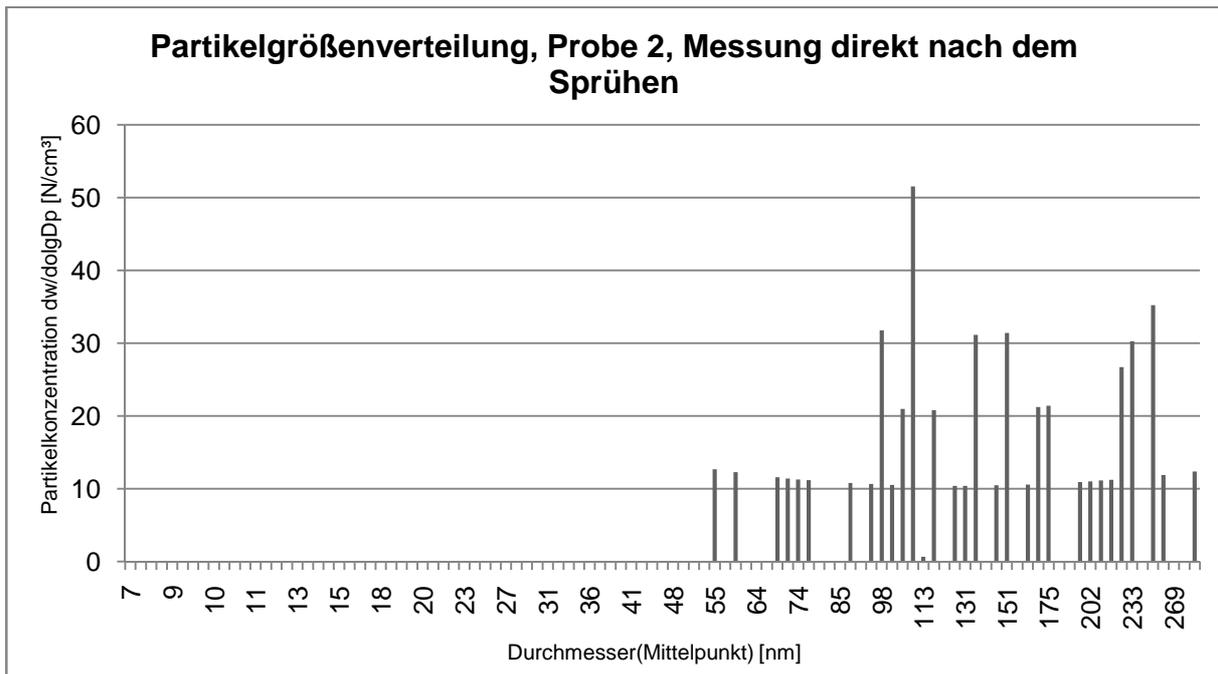


Abb. 50: Partikelgrößenverteilung der Probe 2, Messung direkt nach dem Sprühen

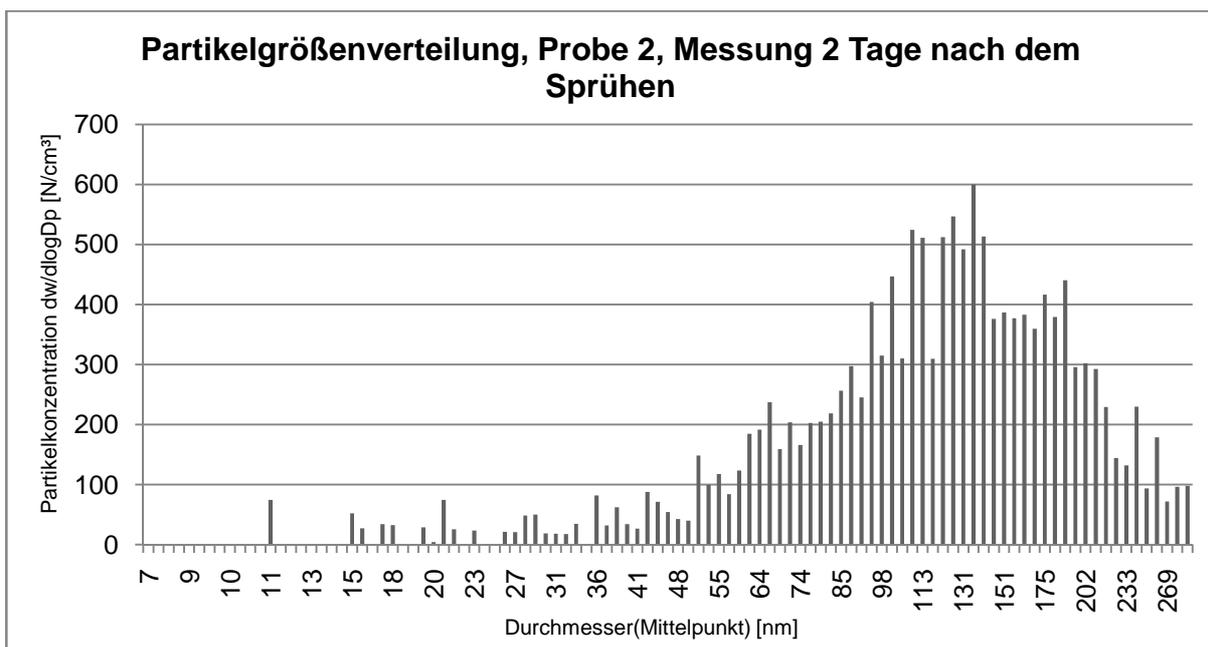


Abb. 51: Partikelgrößenverteilung der Probe 2, Messung 2 Tage nach dem Sprühen

5 Diskussion

Projekt Freisetzung von Silber-Nanopartikeln aus Textilien durch Abrieb

Die Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration und der daraus berechneten Gesamtpartikelzahlen ergaben erste Hinweise auf eine Partikelfreisetzung aus den abgeriebenen Baumwolltextilien. Angemerkt sei, dass die zugeschnittenen Baumwollprüfstücke nach der Scheuerprüfung mit der Martindale-Prüfmaschine teilweise Faltenbildung und Pilling aufwiesen. Die beobachtete Faltenbildung der Baumwolle ist auf ihre Elastizität zurückzuführen. Möglicherweise beeinflusst die Wechselwirkung des Bindermaterials bei der mechanischen Beanspruchung ebenfalls die Oberflächenstabilität. Auf den im Stempel befindlichen Textilizuschnitten der voll ausgerüsteten Baumwolle der Chargen vom Februar 2013 und Mai 2013 konnte nach dem Abriebprozess eine graue Verfärbung beobachtet werden. Die graue Verfärbung der Abriebfläche kann möglicherweise durch eine Agglomeration des AgPUREs infolge des Abriebprozesses erklärt werden.

Bei dem voll ausgerüsteten Textil vom Februar 2013, voll ausgerüsteten Baumwolltextil vom Mai 2013, nur mit AgPURE ausgerüsteten Baumwolltextil vom Februar 2013 und dem nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolltextil vom Februar 2013 konnte gegenüber der unausgerüsteten Baumwolle eine deutlich höhere emittierte Gesamtpartikelzahl festgestellt werden. Auffällig ist, dass das voll ausgerüstete Baumwolltextil vom Februar 2013 durchschnittlich mehr Gesamtpartikel beim Abriebprozess emittiert als das nur mit AgPURE ausgerüstete Prüftextil.

Um den Einfluss des Binders auf das Emissionsverhalten zu untersuchen, wurde ergänzend zu dem nur mit Binder ausgerüsteten Textil vom Februar 2013 ein nur mit Binder ausgerüstetes Baumwolltextil aus der Charge vom November 2012 abgerieben. Das beobachtete geringe Abriebverhalten des nur mit Binder ausgerüsteten Textil vom November 2012 widersprach dem Emissionsverhalten der nur mit Binder ausgerüsteten Textilien vom Februar 2012 und Februar 2013 [38].

Es war nicht möglich festzustellen, worauf die beobachteten Unterschiede zwischen den einzelnen Textilchargen zurückzuführen sind. Die abweichenden Partikelfreisetzungen zwischen den verschiedenen Chargen gleichartiger Textilproben könnten in Ausrüstungsfehlern bzw. –abweichungen oder in der inhomogenen Verteilung der Beschichtung begründet sein. Im Gegensatz zu vorherigen Versuchen am Bremer Umweltinstitut [38] wurde für die Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration der SMPS 3936 eingesetzt, um parallel Daten zur Partikelgrößenverteilung zu gewinnen.

Da sich die Messbereiche des UPCs (20-1000 nm) und des SMPSs (7-300 nm) unterscheiden, ist ein direkter Vergleich der Daten nicht möglich. Dass durch Messgeräte, die unterschiedliche Messbereiche abdecken, Konzentrationsverläufe durchaus miteinander übereinstimmen können, zeigen umfangreiche Vergleichsstudien [49].

Insbesondere bei den Messungen der voll ausgerüsteten Baumwolle aus der Charge vom Februar 2013, der voll ausgerüsteten Baumwolle vom Mai 2013, als auch bei der mit 250 ppm AgPURE ausgerüsteten Baumwolle vom Februar 2013 wurden keine signifikante Partikelemissionen im Größenbereich um 20 nm beobachtet. Somit ist davon auszugehen, dass beim Abrieb von mit Ag-NP ausgerüsteten Textilien keine nachweisbare Anzahl einzelner, freier Nanopartikel emittiert wird. Es ist davon unabhängig, ob die NP mit Hilfe eines Binders oder direkt auf das Textil aufgebracht werden.

Die Identifizierung als auch die Bestimmung der Größe der emittierten Partikel konnte durch die REM/EDX-Analyse umgesetzt werden. Die Abmessungen der Matrixbruchstücke reichten insgesamt von 30 - 13200 nm (vgl. Tab. 6). Es wurden mehrere Matrixbruchstücke mit Abmessungen > 1000 nm festgestellt, was für einen geringen Abscheidegrad des Vorimpaktors des NAS spricht. Es wurden ausschließlich Matrixbruchstücke > 30 nm nachgewiesen. Dies entspricht der dargestellten Größenverteilung der emittierten Partikel aus den Baumwolltextilien mittels SMPS, wonach keine Partikel < 20 nm zu beobachten waren.

Das in den Abriebversuchen der unausgerüsteten Baumwolle vergleichsweise wenig Partikel freigesetzt wurden, spiegelt sich in der geringen Partikeldichte auf den entsprechenden Sammelträgern wider. Auch dass im Gegensatz zu der ersten und dritten Messung des nur mit AgPURE ausgerüsteten Textils auf dem Sammelträger der zweiten Messung deutlich weniger Abriebpartikel nachgewiesen wurde, entspricht der geringen Gesamtpartikelanzahl der zweiten Messung (vgl. Kapitel 4.1.1).

Neben den Elementen Silicium, Kohlenstoff, Sauerstoff und Zirkonium wurde bei der ersten Messung der nur mit Binder ausgerüsteten Baumwolle Silber nachgewiesen. Da Silber ausschließlich in der ersten Messung des nur mit Binder ausgerüsteten Textils gefunden wurde, ist davon auszugehen, dass bei dieser Probe eine Verunreinigung erfolgte. Die Anwesenheit von Silber ist wahrscheinlich auf den zuvor durchgeführten Abriebversuch mit einem mit AgPURE ausgerüsteten Textils und infolge einer schlechten Reinigung der Materialien zurückzuführen. Zirkonium wurde in den mit Binder ausgerüsteten Textilproben gefunden und kann dem Binder zugeordnet werden. Nach der Identifikation der Elemente Natrium und Chlor mittels EDX-Spektrum, bei denen es sich möglicherweise um Salzkristalle handelt, wiesen weitere Proben eine Zinn-Verunreinigung einer unbekanntenen Quelle auf.

Die gewonnenen Daten zum Masseverlust und Silbergehalt des Abriebs wurden an einen Projektpartner für eine Lebenszyklusanalyse weitergegeben. Allerdings sind die zwei durchgeführten Messmethoden zur Bestimmung des Masseverlusts als nicht geeignet einzustufen (vgl. Tab. 8 und Tab. 9). Anscheinend ist die Messunsicherheit zu groß, als dass der sehr geringe Massenverlust dargestellt werden kann. Zudem ist nach Rücksprache mit dem Projektpartner HI ein Einfluss der Trocknungstemperatur auf die Stabilität des Textils nicht auszuschließen.

Der höchste Silbergehalt konnte, wie zu erwarten, in dem groben Abrieb der voll ausgerüsteten und der nur mit AgPURE ausgerüsteten Baumwolltextilien nachgewiesen werden. Infolge von Kontaminationen konnten Silbergehalte im Grobabrieb der unausgerüsteten und nur mit Binderausgerüsteten Baumwolle gefunden werden. Zudem wurde ein Silberfund auf einem Sammelträger einer nur mit Binder ausgerüsteten Abriebprobe durch die REM/EDX-Analyse festgestellt.

Es besteht die Annahme, dass die Freisetzung von Ag-NP aus Textilien von der Herstellung des Produkts abhängig ist. Somit sollte die Art der Integration der Ag-NP, eine direkte Integration in die Faser oder ein Aufbringen auf die Faser durch Bindersysteme, die Partikelemission beeinflussen [21]. Die im Rahmen meiner Masterarbeit erhobenen Daten legen im Gegensatz dazu den Schluss nahe, dass auch bei einem Aufbringen der Nanopartikel auf die Faser, mit einem Bindersystem oder selbst ohne Bindersystem, keine Freisetzung einzelner Nanopartikel erfolgt. Es wird lediglich eine Freisetzung im Verbund von Matrixbruchstücken beobachtet. Zudem wird davon ausgegangen, dass äußere Einflüsse im Produktionszyklus die Freisetzung von Nanopartikeln beeinflussen. Eine erste Abriebmessung eines durch UV-Licht künstlich gealterten voll ausgerüsteten Baumwolltextils zeigte jedoch, dass ein UV-bedingter Alterungsprozess nicht zu einer höheren Partikelemission führen muss.

Projekt Wiederfindung synthetischer Ag-NP aus dem Pflanzenstärkungsmittel Nano-Argentum in der Raumluft und auf Oberflächen

Die Ergebnisse der Wiederfindung auf verschiedenen Oberflächen zeigten, dass die Wischprobenahme erfolgreich zur Erfassung von Nanopartikeln und ihrer Quantifizierung über Elementanalyse eingesetzt werden kann. Ein Größennachweis der Partikel ist mit dieser Methode nicht möglich und sie eignet sich daher in Fällen, in denen die Art der gebrauchten Partikel bekannt ist wie etwa nach Havarien bekannter Produkte. Wie die Gesamt-WDF der jeweiligen drei Messungen zeigt, sind die Ergebnisse der Sprühversuche gut reproduzierbar. Es ergaben sich zudem erste Hinweise zur Effektivität der Wischprobenahme auf unterschiedlichen Matrices. Replikation unter gleichbleibenden Bedingungen wurde dabei erreicht, indem das Pflanzenstärkungsmittel immer aus der gleichen Höhe gesprüht und immer in die gleiche Sprühposition in die Kammer gebracht wurde.

Tendenziell ist zu erkennen, dass die Wiederfindung mit steigender Rauheit der Oberfläche sinkt. Mit einer Gesamtwiederfindung von $53 \pm 5 \%$ ist die Wiederfindung des Silbers auf der Raufasertapete am geringsten. Am höchsten ist die gemittelte Gesamtwiederfindung mit $110 \pm 7 \%$ auf der glatten Glasoberfläche. Im Vergleich zur Glasoberfläche wurden auf den Oberflächen der PE-Folie mit $64 \pm 3 \%$ und der Spanplatte mit $56 \pm 3 \%$ deutlich weniger Silber nachgewiesen. Die geringe WDF auf Tapete, PE-Folie und Spanplatte ist damit zu erklären, dass Silber anteilig in die jeweilige Oberfläche diffundiert. In allen drei Materialproben der Spanplatte und der Tapete und in einer Materialprobe der PE-Folie konnte Silber nachgewiesen werden. Wie in Tab. 68 im Kapitel 4.2.1 dargestellt ist, dringt am meisten Silber in die Raufasertapete ein. Um bei der Materialprobenahme möglichst viele Bereiche der Oberfläche abzudecken wurde eine Sanduhrverteilung, die auf der Z-Verteilung aufbaut, gewählt. Da durch den Sprühvorgang nicht von einer statistischen Verteilung des Silbers ausgegangen werden kann, konnten die Materialproben nicht in die Gesamt-WDF einbezogen werden. Mit $23,1 \text{ °C} \pm 1,7 \text{ °C}$ verhielt sich die Temperatur im Kammerinneren über den gesamten Versuchszeitraum relativ konstant. Die gemessenen relativen Luftfeuchtigkeiten lassen eine klare Tendenz erkennen und spiegeln die hohe Luftfeuchtigkeit direkt nach dem Öffnen der Kammer und die niedrige Luftfeuchtigkeit vor dem Sprühen gut wider.

Sowohl die Probenahme mittels Oberflächenkontaktprobe als auch die Identifikation von einzelnen Nanopartikeln und Agglomeraten mithilfe der REM/EDX-Analyse konnte erfolgreich umgesetzt werden. Mit dieser Methode kann die Art und Größe der Partikel festgestellt werden, jedoch keine Quantifizierung erfolgen. Ebenso müssen die gemessenen Partikel eine gute Nachweisbarkeit mittels EDX haben. Zur Differenzierung und Analyse von Kohlenwasserstoffen ist die Methode nicht geeignet.

Bis auf eine Probe (Tapete, 4 Tage, schwacher Druck) konnte auf allen Kontaktproben Silber in nanopartikulärer Form nachgewiesen werden. Alle Kontaktproben wurden wenige Tage vor der REM/EDX-Analyse genommen, um die Lagerungszeit und damit das Agglomerationspotential so gering wie möglich zu halten.

Insgesamt wurde ein breites Größenspektrum von Partikeln und Agglomeraten mit Abmessungen von 40 nm - 1600 nm festgestellt. Auffällig ist, dass bei der PE-Folienoberfläche fast ausschließlich Agglomerate nachgewiesen wurden. Die Ursache könnte in der Beständigkeit des Polyethylens gegenüber Wasser liegen. So konnte in den Sprühversuchen beobachtet werden, dass sich auf der mit dem Pflanzenstärkungsmittel besprühten PE-Folienoberfläche deutlich ineinanderlaufende Tropfen der Suspension bildeten. Dies erklärt auch die einheitlichere und großflächige Verteilung des Silbers auf diesen Proben gegenüber den übrigen Oberflächenkontaktproben. Für einen andauernden Agglomerations- oder Kristallisationsprozess nach dem Schließen der Kammer, sprechen die höheren Abmessungen bei der Messung der Proben, die 4 Tage nach dem Sprühen entnommen wurden, gegenüber der direkten Probenahme nach dem Sprühen.

Die Oberflächenkontaktproben der Spanplattenoberfläche wiesen eine deutliche Belegung mit Partikeln und Agglomeraten verschiedener Art auf. Als Verunreinigungen konnten Aluminium und Eisen identifiziert werden. Im Vergleich zur PE-Folienoberfläche war es deutlich aufwendiger Silber nachzuweisen.

Aufgrund der rauen Tapetenoberfläche, die für Oberflächenkontaktprobenahmen weniger gut geeignet ist, erfolgten von der Tapetenoberfläche zwei Probenahmen mit unterschiedlich aufgewandtem Druck. In der Tabelle 10 ist ausschließlich die Kontaktprobe aufgeführt, die durch stärkeres Drücken auf die Tapetenoberfläche genommen wurde. Hierfür konnten auf dem schwach belegten Leit-Tab der direkten Messung Silber-Partikel und Agglomerate mit Abmessungen von 40 nm - 200 nm gefunden werden. Bei den mit einem schwachen Druck erfolgten Kontaktproben konnte kein Silber nachgewiesen werden. Dies ist überraschend, da bei einer Probenahme mit starkem Druck eine Verdeckung der oberflächlichen Silberpartikel durch Tapetenfasern zu erwarten wäre. Eine mögliche Erklärung ist eine sehr stabile Tapetenmatrix mit stark anhaftenden Partikeln, so dass ein Mindestmaß an Druck notwendig ist, um die Partikel von der Oberfläche zu entfernen und gleichzeitig die Matrix stabil genug ist, um nicht mit entfernt zu werden.

Neben der Bestimmung der Partikelanzahlkonzentrationen, aus der die Gesamtpartikelzahlen berechnet wurden, wurden auch eine Größenklassifizierung und eine REM/EDX-Analyse der zuvor gesammelten Partikel mittels NAS durchgeführt. Mit dem SMPS konnte erfolgreich zeitaufgelöst die Konzentration von NP verschiedener Größen gemessen werden.

Die berechneten Gesamtpartikelzahlen lassen mit $2,56 \cdot 10^5$ - $5,06 \cdot 10^6$ Partikeln eine relativ geringe Partikelemission erkennen, mit einer leichten Erhöhung in den Messungen nach 2 Tagen gegenüber den direkten Messungen. Bei der REM/EDX-Analyse der mittels NAS parallel gesammelten Partikel konnte kein Silber nachgewiesen werden.

Es ist davon auszugehen, dass die Konzentration der freien Partikel im Luftraum zu gering für einen Nachweis mittels NAS ist [50]. Die Aufzeichnungen zur relativen Luftfeuchte deuten zudem daraufhin, dass es bei den erhöhten Partikelzahlen nach 2 Tagen um Wassertröpfchen handeln könnte. Hierauf deutet ebenfalls die Größenverteilung der gemessenen Partikel hin. Die Größenklassifizierung der freigesetzten Partikel fand in einem Bereich von 7 nm - 289 nm statt. Wie in Kapitel 4.1.3 angemerkt, kann es durch eine Änderung der Partikelgrößenverteilung während eines Größenscans oder infolge eines schwankenden Geräteflusses der Pumpe zu einer Entstehung von Artefakten kommen. Bei allen drei Messungen ist das jeweilige Maximum der normierten Partikelzahl > 55 nm. Hierbei können keine Agglomerate > 300 nm berücksichtigt werden, die nach der Klassifizierung möglicherweise in kleine Partikel deagglomerieren. Es wurde somit keine signifikante Partikelemission im Bereich der Primärpartikel des Nanosprays nachgewiesen [51].

6 Schlussfolgerung und Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Abriebversuche zeigen deutliche Abweichungen des Emissionsverhaltens von Partikeln aus nominell gleich ausgerüsteten Baumwolltextilien unterschiedlicher Chargen auf. Um eine abschließende Beurteilung zu ermöglichen, müsste der komplette Lebenszyklus jedes Textils und jeder Charge beobachtet werden. Für eine umfassende Lebenszyklusanalyse findet derzeit die Auswertung generierter Daten des Masseverlusts des Textils durch Abrieb und des Silbergehalts des groben Abriebs statt. Die Datenlage zur Freisetzung von Nanopartikeln während des Gebrauchs ist zu gering, um eine umfassende Beurteilung des inkongruenten Verhaltens der Textilien zu ermöglichen. Aufbauend auf den Abriebversuchen sollten weitere Textilien verschiedener Chargen mit differenzierter Dokumentation der Ausrüstung und des Produktlebenswegs vor den Abriebversuchen untersucht werden. Sinnvoll wären zudem fortführende Versuche mit neuen, variierenden Bindertypen –und mengen.

Die Probenahmetechniken der Oberflächenkontakt- und Wischproben in Kombination mit geeigneten analytischen Methoden führten zu wichtigen Erkenntnissen des Expositionspotentials und der Nachweismöglichkeiten von Nanopartikeln in Innenräumen. Zur Identifizierung und Quantifizierung des Silbergehalts in den Wischproben eignen sich Atomabsorptionsspektrometrie oder Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma. Für eine Beurteilung des Expositionspotentials wurde die Kombination von Partikelzählung-, -klassifizierung und –sammlung mit eindeutiger Identifizierung und Charakterisierung der Nanopartikel mittels REM/EDX genutzt. Der SMPS ist aufgrund des zeitintensiven Größenscans für dynamische Systeme ungeeignet. Eine Freisetzung von Silber-Nanopartikeln beim Versprühen des Nanosprays konnte nicht nachgewiesen werden. Für einen Nachweis mittels NAS ist vermutlich die Konzentration zu gering.

Die vorliegenden Daten lassen den Schluss zu, dass weiterhin Optimierungsbedarf hinsichtlich bestimmter Parameter, insbesondere aufgrund von wenigen Erfahrungen mit der Bestimmung von synthetischen Nanopartikeln in der Luft, besteht. Erste Ergebnisse hinsichtlich der Emission von luftgetragenen Nanopartikeln aus Verbraucherprodukten konnten in der vorliegenden Arbeit erarbeitet werden.

7 Danksagung

Allen voran gilt mein Dank Herrn Dr. Norbert Weis, der mir die Bearbeitung des Projektes am Bremer Umweltinstitut ermöglichte und die wissenschaftliche Betreuung meiner Masterarbeit übernahm.

Nicht weniger danke ich Herrn Prof. Dr. Gottfried Walker für seine Bereitschaft die Arbeit als Erstgutachter zu betreuen. Seine wertvollen Anregungen und Ratschläge habe ich in meiner Studienzeit sehr schätzen gelernt.

Dr. Britta Neuweiger und Dr. Chris Vanessa Sumowski danke ich für ihren außergewöhnlichen und nimmermüden Einsatz als Betreuerinnen. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen.

Chris danke ich besonders für die hilfreichen Telefonate, die zu wertvollen Erkenntnissen führten und meine Motivation stets steigen ließ. Die externe Betreuung des Projektes war nicht immer einfach, doch weiß ich ihre unendlichen Mühen sehr zu schätzen.

Britta danke ich für die sowohl menschliche als auch fachliche Unterstützung. Ihre zahlreichen fachlichen Anregungen und ihre stets zielgerichtete Betreuung haben diese Arbeit wesentlich beeinflusst. Neben ihrer fachlichen Betreuung danke ich ihr für die entstandene Freundschaft.

Ich hätte mir keine besseren Betreuerinnen aussuchen können. Vielen Dank euch beiden.

Ebenso ein Dankeschön an meinen Bürokollegen Florian Nitschke, der mit seiner freundlichen und kameradschaftlichen Art das Büroleben äußerst angenehm gestaltete.

An dieser Stelle möchte ich mich außerdem bei allen weiteren Mitarbeitern des Bremer Umweltinstituts, das sind Ulrike Siemers, Michael Köhler, Jutta Mertens, Jörg Mertens, Marita Forster, Lars Röhrs, Steffi Manschke, Frauke Pokall, Larissa Stein, Ira Jahnke, Yvonne Kranz, Heidrun Hofmann, Gerd Freudenthal, Marina Wasmuth, Kerstin Badenhop, Sabrina Helms, Elwira Twardzik und Timo El Seidi, für das ausgesprochen angenehme und kollegiale Betriebsklima bedanken. Es war mir eine große Freude mit euch zusammenzuarbeiten.

Mein vorletzter Dank gilt meinen Eltern Monika und Peter, meinen beiden Brüdern Oliver und Florian, sowie meiner Schwägerin Julia für ihre moralische und finanzielle Unterstützung.

Last but not least danke ich von ganzem Herzen meiner Freundin Marcella für ihre Hilfe in Wort und Tat. Ich bin ihr für ihr unermüdliches Zuhören und ihre liebevollen Aufmunterungen in der sehr arbeitsintensiven Zeit unendlich dankbar.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Scherzberg, A., Wendorff, J.H: „Nanotechnologie - Grundlagen, Anwendungen, Risiken, Regulierung“ De Gruyter Rechtswissenschaften Verlags-GmbH D-10785 Berlin, 2008, S. 8 - 9

- [2] DIN ISO/TS 80004-1: Nanotechnologien – Fachwörterverzeichnis – Teil 1: Kernbegriffe, Februar 2012

- [3] Zhu, L., Movassahian, S., Torchilin, V. P.: Nanostructured Biomaterials for Overcoming Biological Barriers, Chapter 8.1 Overcoming Biological Barriers with parenteral Nanomedicines: Physiological and Mechnistic Issues, RSC Drug Discovery, 2012, S. 437

- [4] Köhler, M.: Vortrag zum Thema Nano, Bremer Umweltinstitut GmbH, 2012

- [5] Asbach, C., Fissan, H.: Nanotechnologie als arbeitsmedizinische und umweltmedizinische Herausforderung, Arbeitsmed.Sozialmed.Umweltmed. 46, Dezember 2011, S. 665

- [6] DIN ISO/TS 27687: Nanotechnologien – Terminologie und Begriffe für Nanoobjekte – Nanopartikel, Nanofaser und Nanoplättchen, Februar 2010

- [7] Official Journal of the European Union, Commission Recommendation on the definition of nanomaterial, 18.10.2011
link:<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:275:0038:0040:EN:PDF> (aufgerufen am 16.06.2013)

- [8] SCENIHR, Scientific Committee on Emerging and Newly-Identified Health Risks, Scientific Basis for the Definition of the term „nanomaterial“, Dezember 2010
link:http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/emerging/docs/scenihr_o032.pdf
(aufgerufen am 16.06.2013)

- [9] DIN ISO/TS 80004-4: Nanotechnologien – Fachwörterverzeichnis – Teil 4: Nanostrukturierte Materialien, Juli 2012

- [10] Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Pressemitteilung: „Nanomaterialien mit der REACH-Verordnung wirksam regeln“, Februar 2013
link:http://www.bfr.bund.de/de/presseinformation/2013/02/nanomaterialien_mit_der_reach_verordnung_wirksam_regeln-132642.html (aufgerufen am 20.06.2013)
- [11] Pelzer, J., Bischof, O., van den Brink W., Fierz M., Gnewuch, H., Isherwood, H., Kasper M., Knecht, A., Krinke T., Zerrath A.: Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft, Geräte zur Messung der Anzahlkonzentration von Nanopartikeln – Aktueller Überblick über die Messtechnik, Nov./Dez. 2012, S. 469 - 477
- [12] Official Journal of the European Union, Regulation (EC) No 1223/2009 of the european parliament and of the council, Artikel 19, Nanomaterials 30.11.2009
link:<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:342:0059:0209:DE:PDF> (aufgerufen am 20.06.2013)
- [13] Official Journal of the European Union, Regulation (EC) No 1223/2009 of the european parliament and of the council, Artikel 16, Nanomaterials, 30.11.2009
link:<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:342:0059:0209:DE:PDF> (aufgerufen am 21.06.2013)
- [14] Official Journal of the European Communities, Regulation (EC) No 258/97 of the european parliament and of the council, concerning novel foods and novel food ingredients, 27.01.1997
link:<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1997:043:0001:0006:EN:PDF> (aufgerufen am 21.06.2013)
- [15] Official Journal of the European Union, Regulation (EU) No 1169/2011 of the european parliament and of the council, Artikel 18, List of Ingredients, 25.10.2011
link:<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:304:0018:0063:EN:PDF> (aufgerufen am 21.06.2013)
- [16] Wijnhoven, S.W.P., Peijnenburg, W.J.G., Herberts, C.A., Hagens, W.I., Oomen, A.G., Heugens, E.H.W., Roszek, B., Bisschops, J., Gosens I., van de Meent, D., Dekkers, S., de Jong, W.H., van Zijverden, M., Sips, A.J.A.M., Geertsma, R.E.: Nano-silver – a review of available data and knowledge gaps in human and environmental risk assessment, *Nanotoxicol.*, Vol. 3 Nr. 2, June 2009, S. 110 / 111

- [17] Woodrow Wilson International Center for Scholars, Project on Emerging Nanotechnologies, Stand: März 2011
link: http://www.nanotechproject.org/inventories/consumer/analysis_draft/ (aufgerufen am 16.04.2013)
- [18] Som, C., Wick P., Krug, H., Nowack, B.: Environmental and health effects of nanomaterials in nanotextiles and facade coatings, *Environ. Int.*, Vol. 37, 2011, S. 4
- [19] Beer, C., Foldbjerg, R., Hayashi, Y., Sutherlands, D.S., Autrup, H.: Toxicity of silver nanoparticles-Nanoparticle or silver ion?, *Toxicology Letters*, Vol. 208, 2012, S. 286 - 292
- [20] Gottschalk, F., Nowack, B.: The release of engineered nanomaterials to the environment, *Journal of Environ. Monit.*, Vol. 13, 2011, S. 1145 - 1155
- [21] Som C., Wick P., Krug H., Nowack B.: Environmental and health effects of nanomaterials in nanotextiles and facade coatings, *Environ. Int.*, Vol. 37, 2011, S. 1131 - 1142
- [22] Sung, J.H., Ji, J.H., Yoon, J.U., Kim, D.S., Song, M.Y., Joeng, J., Han, B.S., Han, J.H., Chung Y.H., Kim, J., Kim, T.S., Chang, H.K., Lee, J.H., Yu, I.J.: Lung function changes in Sprague-Dawley rats after prolonged inhalation exposure to Silver nanoparticles, *inhal Toxicol.*, Vol. 20, Nr. 6, April 2008, S. 567 - 574
- [23] Quadros M.E., Marr L.C.: Environmental and Human Risks of Aerosolized Silver nanoparticles, *Journal of the Air & Waste Management Association*, Vol. 60, Nr. 7, Juli 2010, S. 770 - 781
- [24] Burkhardt, M., Zuleeg, S., Kägi, R., Sinnet, B., Eugster, J., Boller, M., Siegrist, H.: Verhalten von Nanosilber in Kläranlagen und dessen Einfluss auf die Nitrifikationsleistung in Belebtschlamm. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung*, Vol. 22, 2010, S. 529 - 540
- [25] Ratte, H.T.: Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: a review, *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol. 18, 1999, S. 89 - 108

- [26] Som, C., Halbeisen, M., Köhler, A.: Integration von Nanopartikeln in Textilien – Abschätzungen zur Stabilität entlang des textilen Lebenszyklus, Bericht zum Projekt nanoSafe Textiles, 5. Januar 2009, S. 9
- [27] Benn, T., Westerhoff, P.: Nanoparticle Silver Released into water from Commercially Available Sock Fabrics, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 42, Nr. 11, 2008, S. 4133 - 4139
- [28] Dixkens, J., Fissan, H.: Development of an Electrostatic Precipitator for Off-Line Particle Analysis, *Aerosol Sci. and Technol.*, Vol. 30, 1999, p. 438 - 453
- [29] Asbach, C., Kaminski, H., von Barany, D., Kuhlbusch, T.A., Monz, C., Dziurawitz, N., Pelzer, J., Vossen, K., Berlin, K., Dietrich, S., Götz, U., Kiesling, H.J., Schierl, R., Dahmann, D.: Comparability of Portable Nanoparticle Exposure Monitors, *Ann. Occup. Hyg.*, Vol. 56, No. 5, 2012, S. 606 - 621
- [30] VDI 3867 Blatt 2: Messen von Partikeln in der Außenluft - Charakterisierung von Prüfaerosolen - Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration und Anzahlgrößenverteilung - Kondensationspartikelzähler (CPC), Februar 2008, S. 1 - 24
- [31] VDI 3867 Blatt 3: Messen von Partikeln in der Außenluft - Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration und Anzahlgrößenverteilung von Aerosolen – Elektrisches Mobilitätsspektrometer, August 2009, S. 3
- [32] Hellmann, A., Schmidt, K., Ripperger, S., Pelzer, J., Müller, K.W.: Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft, Erzeugung definierter Referenzaerosole ultrafeiner Partikel mit einem Funkengenerator, Nov./Dez. 2012, S. 467 - 469
- [33] Kuhlbusch, T.A.J., Asbach, C., Fissan, H., Göhler, D., Stintz, M.: Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: A review, *Particle and Fibre Toxicology*, Vol. 8, July 2011, S. 22
- [34] Sumowski, C. V., et al.: Freisetzung von Silbrenanopartikeln aus Textilien – Erfassung und Charakterisierung in Luft, Staub und Abrieb, Poster, Mai 2011
- [35] betriebsinterne Dokumentation, Bremer Umweltinstitut GmbH, 2011

- [36] Sumowski, C. V., Wasmuth, M., Köhler, M., Weis, N., Bäumer, M.: Freisetzung von Silbernanopartikeln aus Verbraucherprodukten – Erfassung und Charakterisierung in Innenraumsituationen, Poster, UFT Bremen, 2011
- [37] Wasmuth, M., Köhler, M., Weis, N., Bäumer, M.: Luftgetragene nanoskalige Silberpartikel – Charakterisierung und Ansätze zur Erfassung bei der offenen Anwendung eines kommerziell erhältlichen Produktes, Poster, Leipzig, 2009
- [38] Graupner M.: Freisetzung von Silber-Nanopartikeln aus Textilien durch Abrieb – Erfassung und Charakterisierung des luftgetragenen Anteils, Masterarbeit, 11.07. 2012, S. 1 - 70
- [39] NanoSys GmbH, Sicherheitsdatenblatt gemäß 91/155/EWG in der Fassung 2001/58/EG, Nano-Argentum 10, 24.10.06, S. 1 - 7
- [40] Sumowski C.: UMSICHT-Projekt, interne Dokumentation
- [41] P-Trak Ultrafine Particle Counter, Fa. TSI link:<http://www.technetics.de/tsi/pdf/P-Trak-8525-englisch.pdf> (aufgerufen am 08.05.2013)
- [42] Dr. Birmili W.: Räumlich-zeitliche Verteilung, Eigenschaften und Verhalten ultrafeiner Aerosolpartikel (< 100 nm) in der Atmosphäre, sowie die Entwicklung von Empfehlungen zu ihrer systematischen Überwachung in Deutschland, Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V., Leipzig, Dessau, 2006, S. 62 - 64
- [43] DIN EN ISO 12947-1, Textilien – Bestimmung der Scheuerbeständigkeit von textilen Flächengebilden mit dem Martindale-Verfahren – Teil 1: Martindale-Scheuerprüfgerät, April 2007
- [44] DIN EN ISO 12947-2, Textilien – Bestimmung der Scheuerbeständigkeit von textilen Flächengebilden mit dem Martindale-Verfahren – Teil 2: Bestimmung der Probenzerstörung, April 2007, S. 1 - 19
- [45] DIN EN ISO 12947-3, Textilien – Bestimmung der Scheuerbeständigkeit von textilen Flächengebilden mit dem Martindale-Verfahren – Teil 3: Bestimmung des Masseverlustes, April 2007, S. 1 - 18

- [46] DIN EN ISO 12947-4, Textilien – Bestimmung der Scheuerbeständigkeit von textilen Flächengebilden mit dem Martindale-Verfahren – Teil 4: Beurteilung der Oberflächenveränderung, April 2007, S. 1 - 17
- [47] Reumann, R.-D.: Prüfverfahren in der Textil- und Bekleidungstechnik, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 2000, S.14
- [48] VDI 4301 Blatt 4: Messen von Innenraumlftverunreinigungen - Messen von Pyrethroiden und Piperonylbutoxid in Luft, Hausstaub und Lösemittel-Wischproben, Juli 2007, S. 1 - 36
- [49] Asbach, C., Kaminski, H., Fissan, H., Monz, C., Dahmann, D., Müllhopt, S., Hanns, R.P., Kiesling, H.J., Herrmann, F., Voetz, M., Kuhlbusch, T.A.J.: Comparison of four mobility particle sizers with different time resolution for stationary exposure measurements, *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 11, Nr. 7, Oktober 2009, S. 1593 - 1609
- [50] Hagendorfer, H., Lorenz, C., Kägi, R., Sinnet, B., Gehrig, R., Götz, N.V., Scheringer, M., Ludwig, C., Ulrich, A.: 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, September 2010, S. 2481 – 2494
- [51] Sumovski, C.V., Stolz, D., Wasmuth, M., Neuweiger, B., Köhler, M., Weis, N.: Exposure of nanoparticles in indoor air and on interior surfaces – a study of detection techniques, Poster, *Environment and health*, Basel, August 2013

9 Anhang

Anhang 1: Abriebversuche – Partikelanzahlkonzentrationen

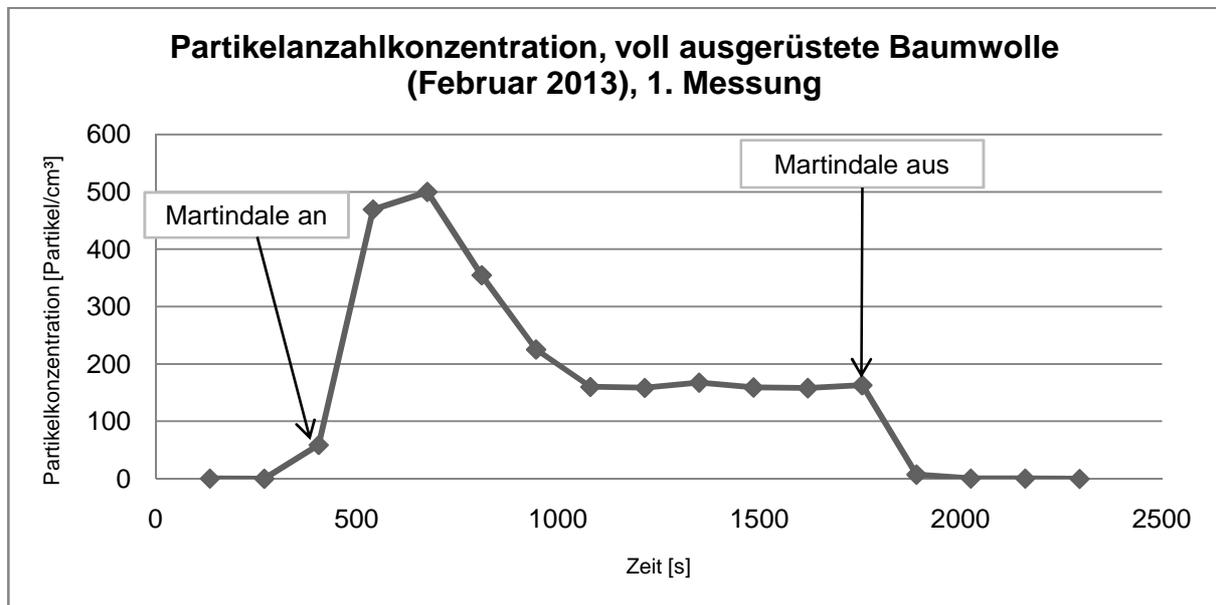


Abb. 52: Partikelanzahlkonzentration der voll ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 1. Messung

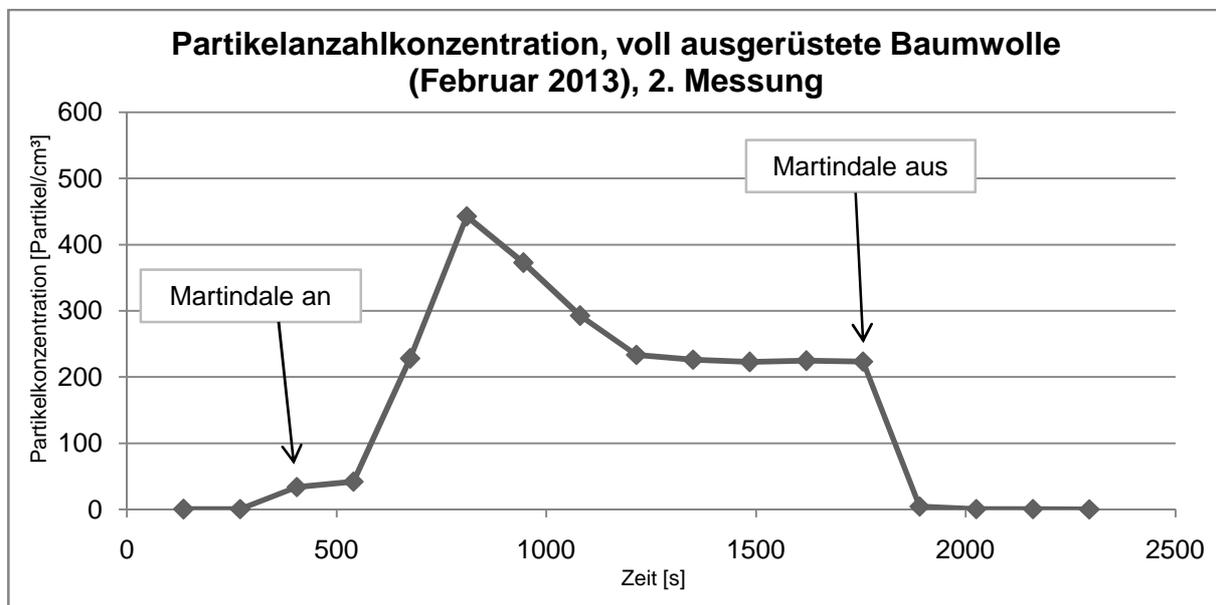


Abb. 53: Partikelanzahlkonzentration der voll ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 2. Messung

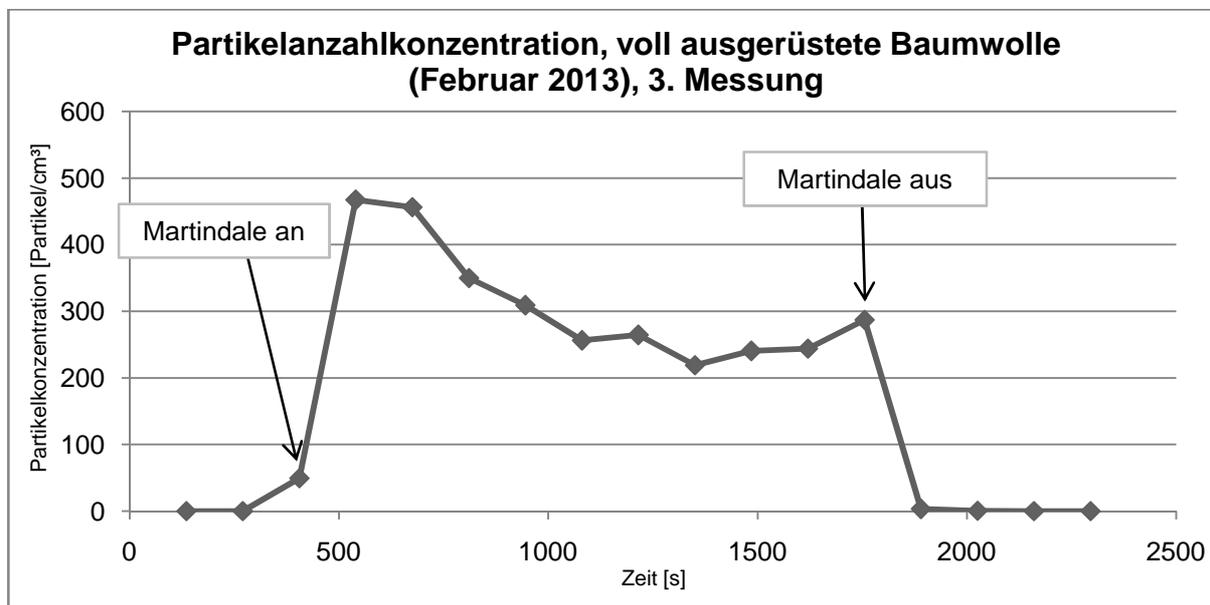


Abb. 54: Partikelanzahlkonzentration der voll ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 3. Messung

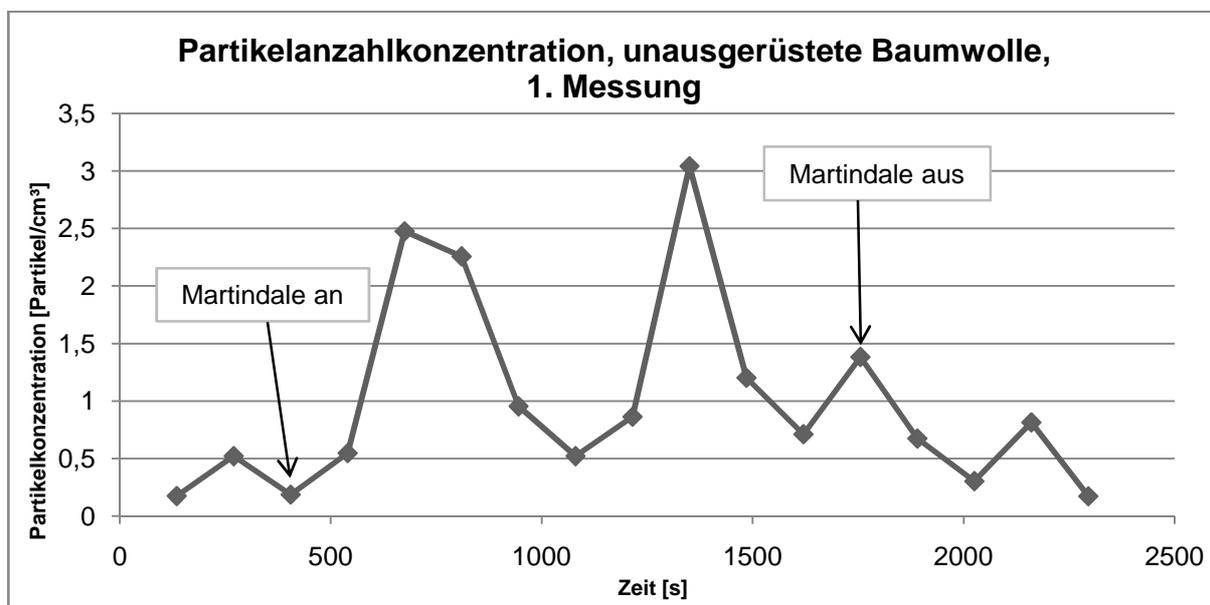


Abb. 55: Partikelanzahlkonzentration der unausgerüsteten Baumwolle, 1. Messung

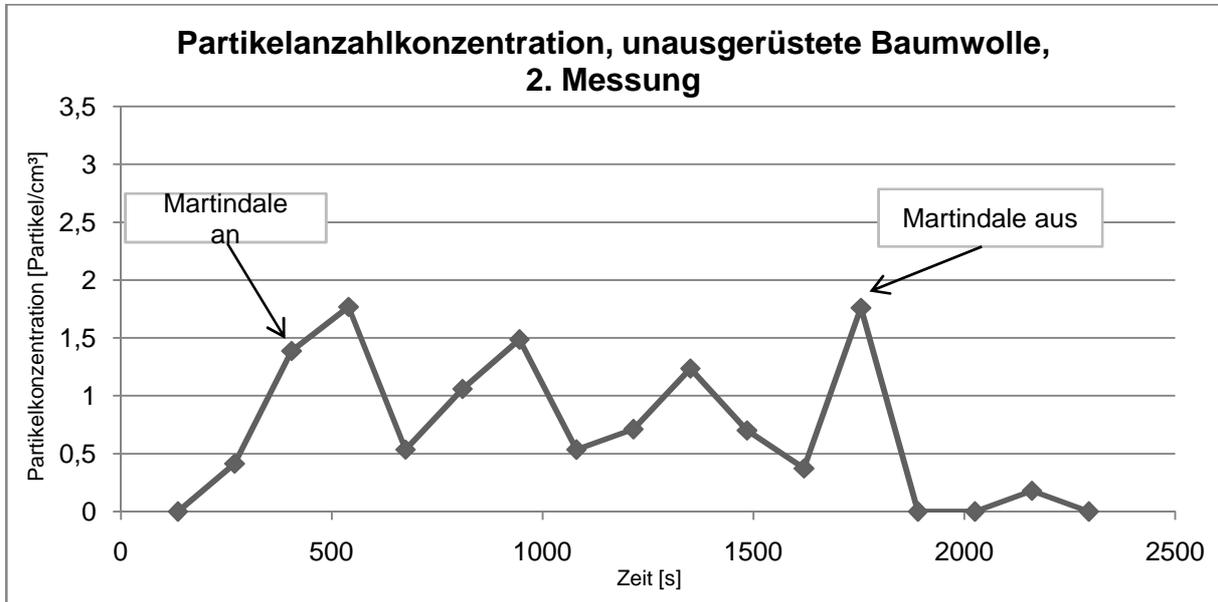


Abb. 56: Partikelanzahlkonzentration der unausgerüsteten Baumwolle, 2. Messung

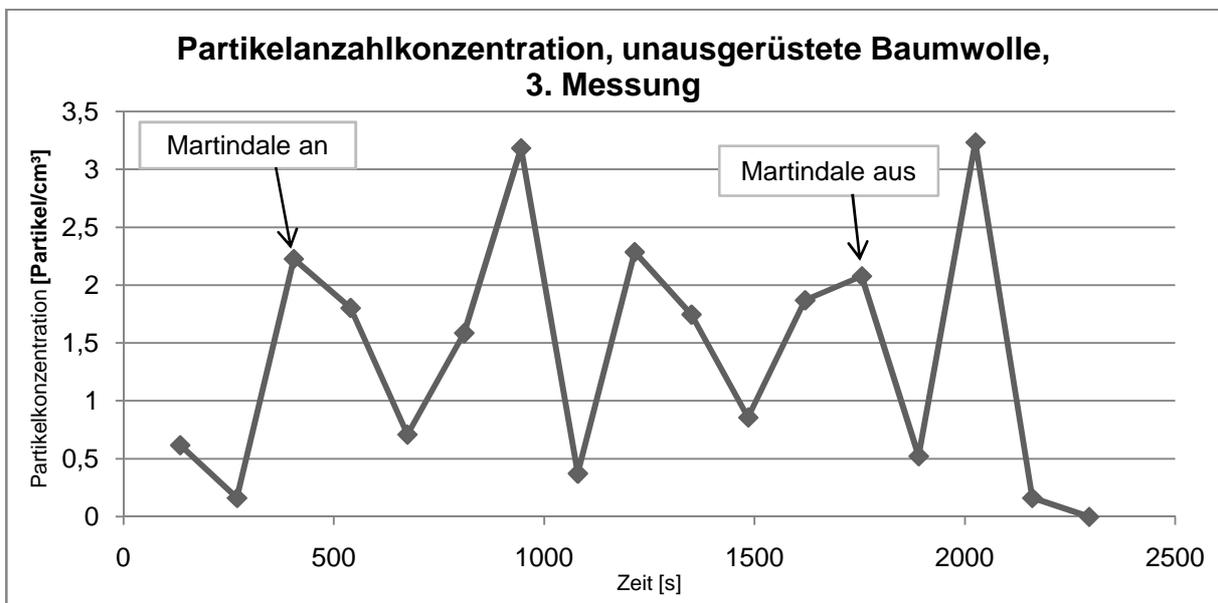


Abb. 57: Partikelanzahlkonzentration der unausgerüsteten Baumwolle, 3. Messung

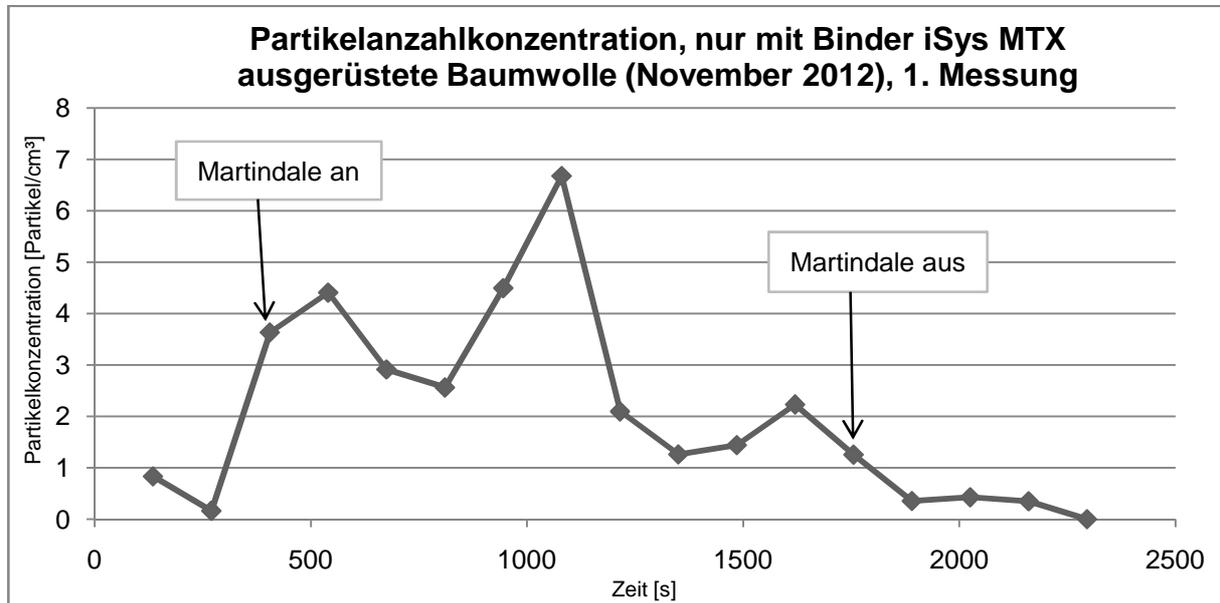


Abb. 58: Partikelanzahlkonzentration der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle (November 2012), 1. Messung

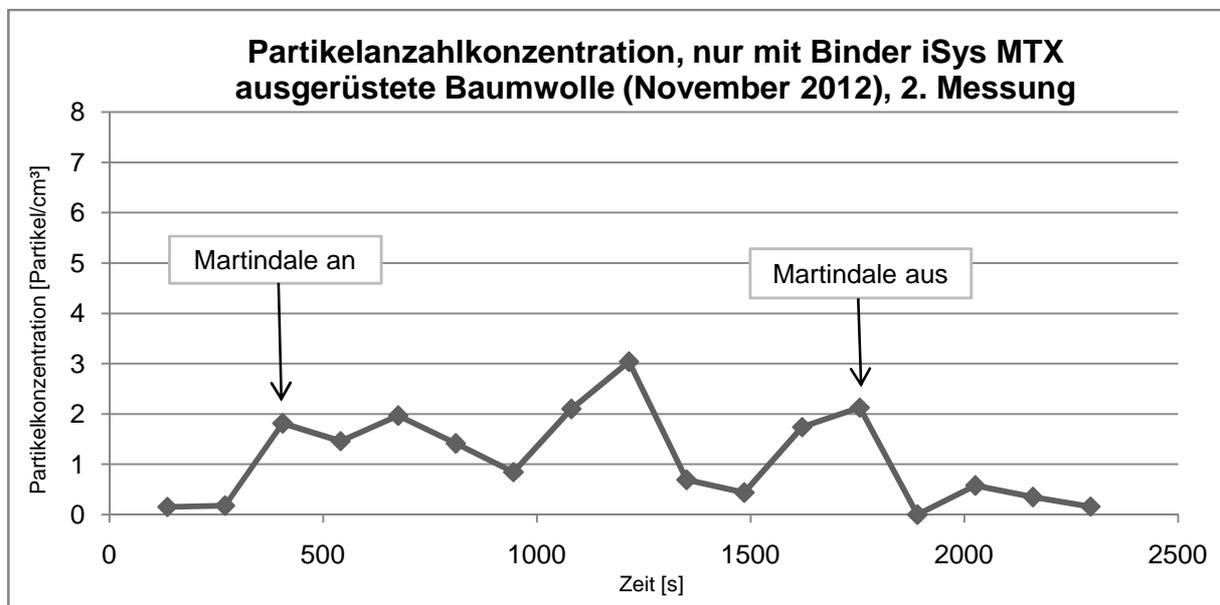


Abb. 59: Partikelanzahlkonzentration der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle (November 2012), 2. Messung

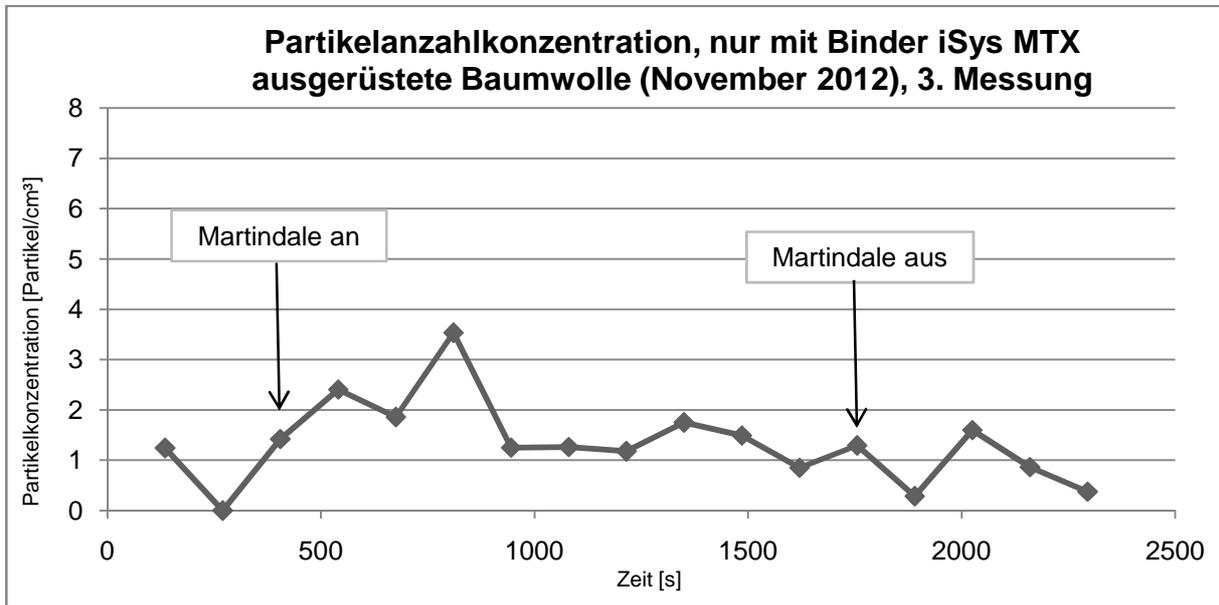


Abb. 60: Partikelanzahlkonzentration der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle (November 2012), 3. Messung

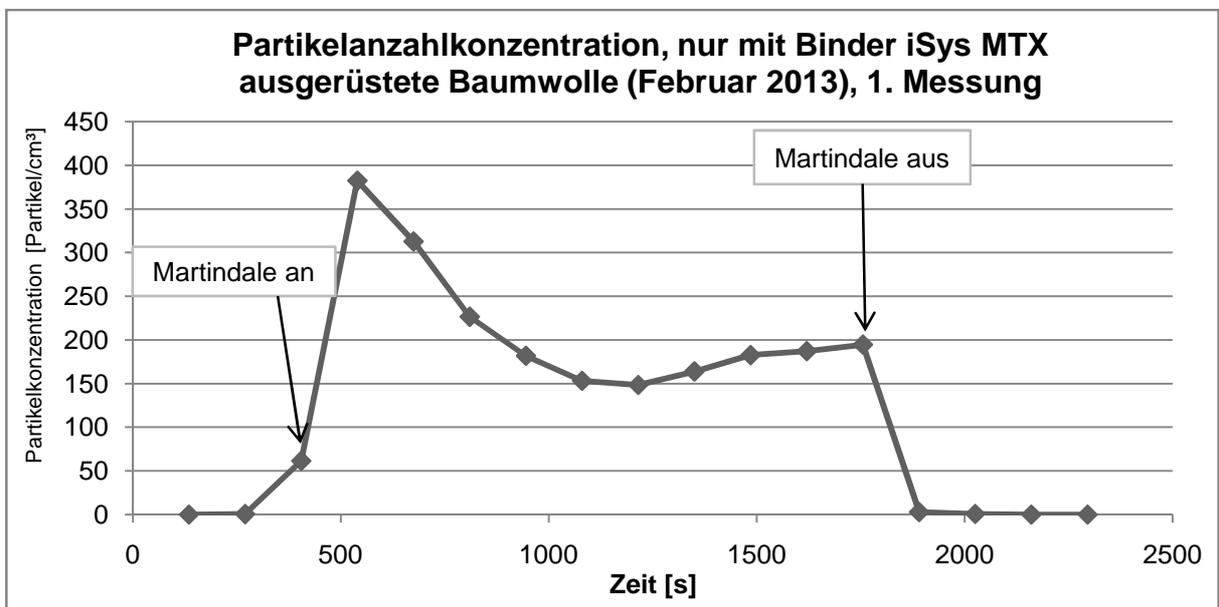


Abb. 61: Partikelanzahlkonzentration der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2012), 1. Messung

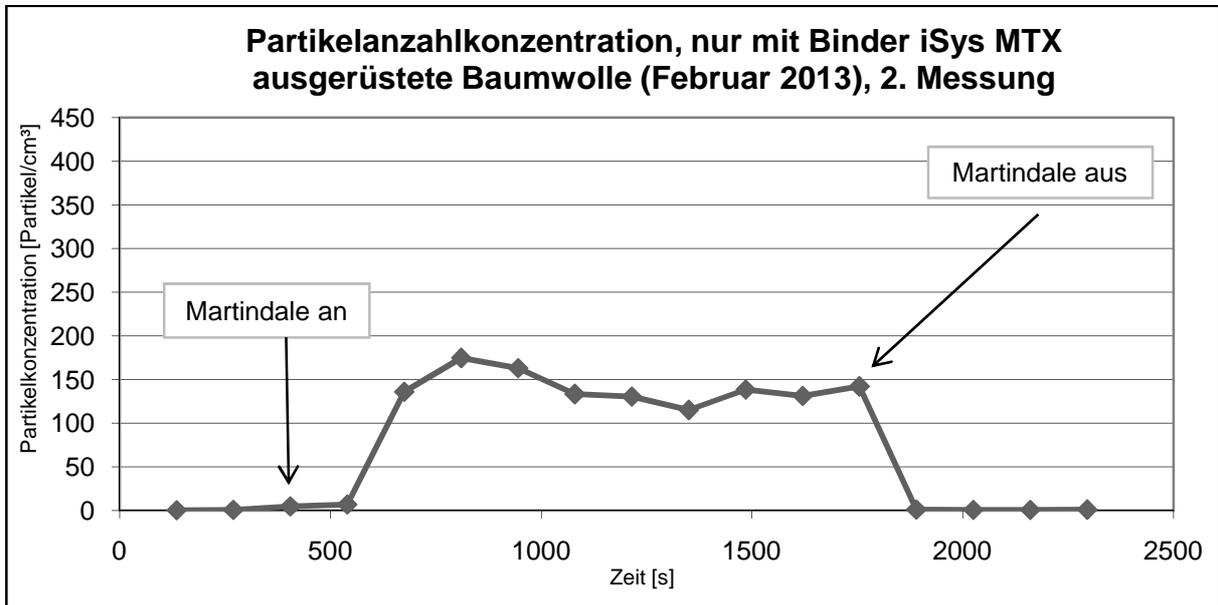


Abb. 62: Partikelanzahlkonzentration der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2012), 2. Messung

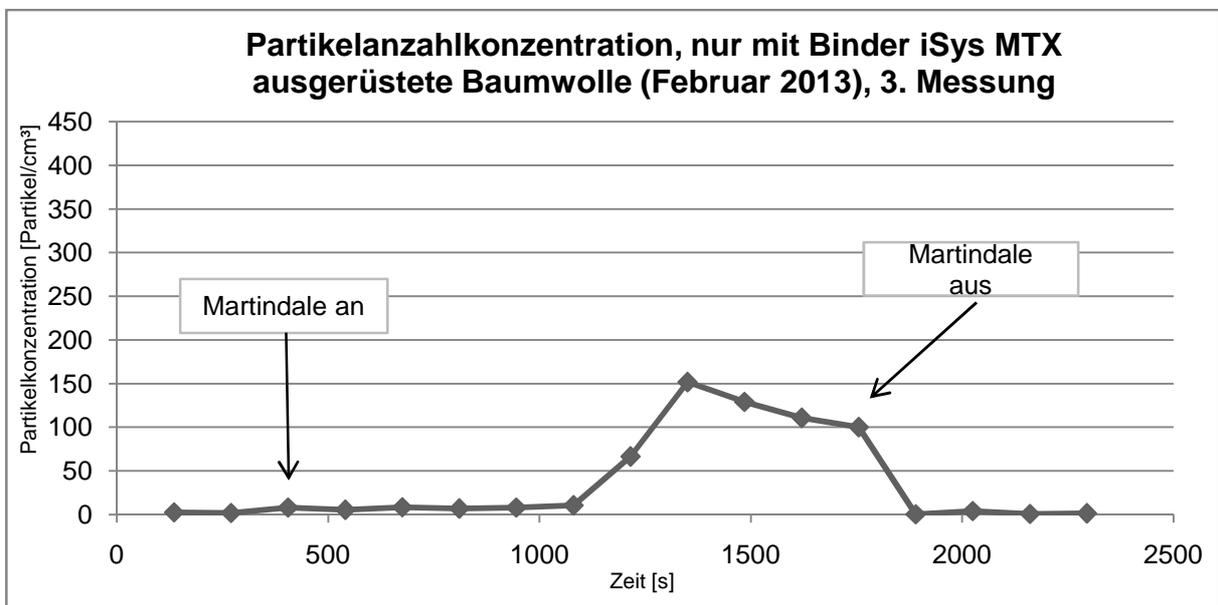


Abb. 63: Partikelanzahlkonzentration der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2012), 3. Messung

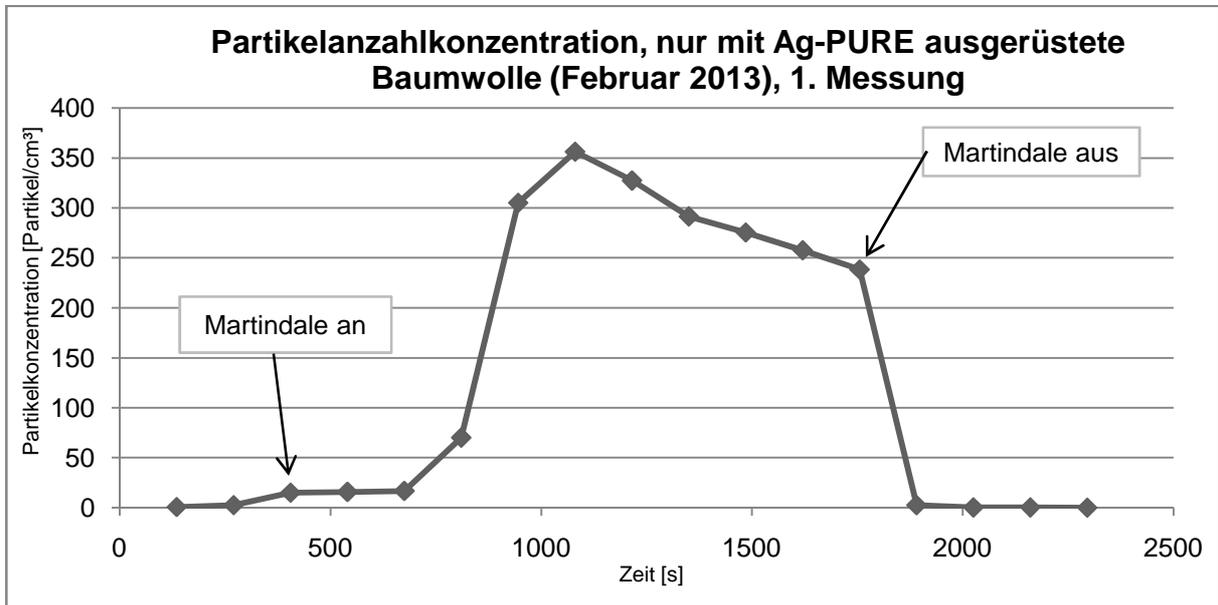


Abb. 64: Partikelanzahlkonzentration der nur mit AgPURE ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 1. Messung

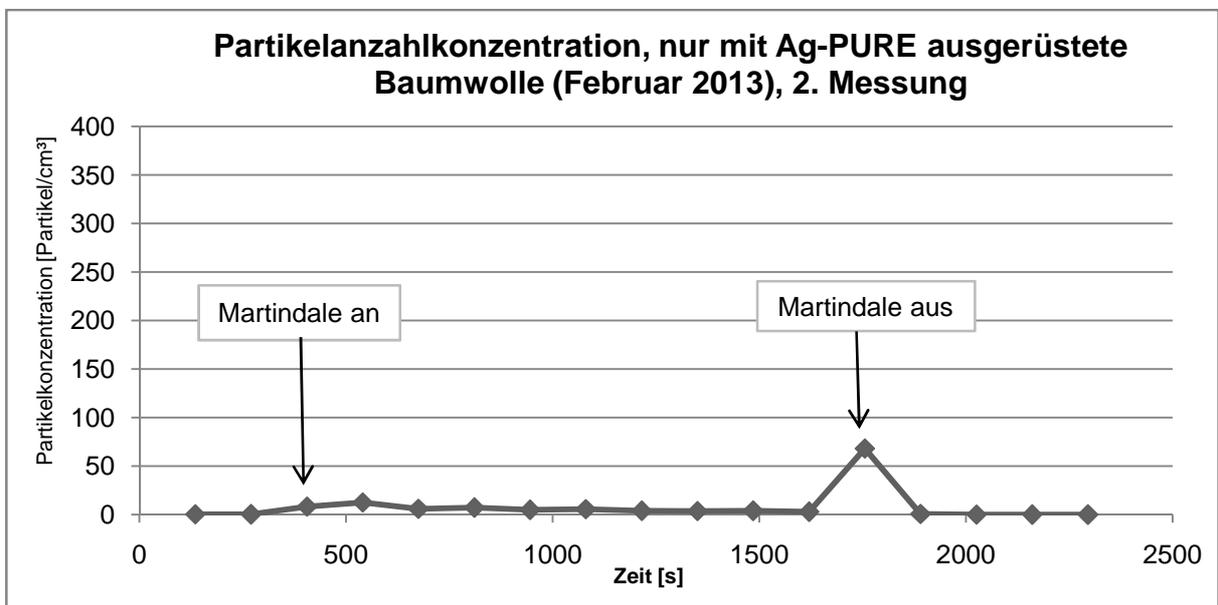


Abb. 65: Partikelanzahlkonzentration der nur mit AgPURE ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 2. Messung

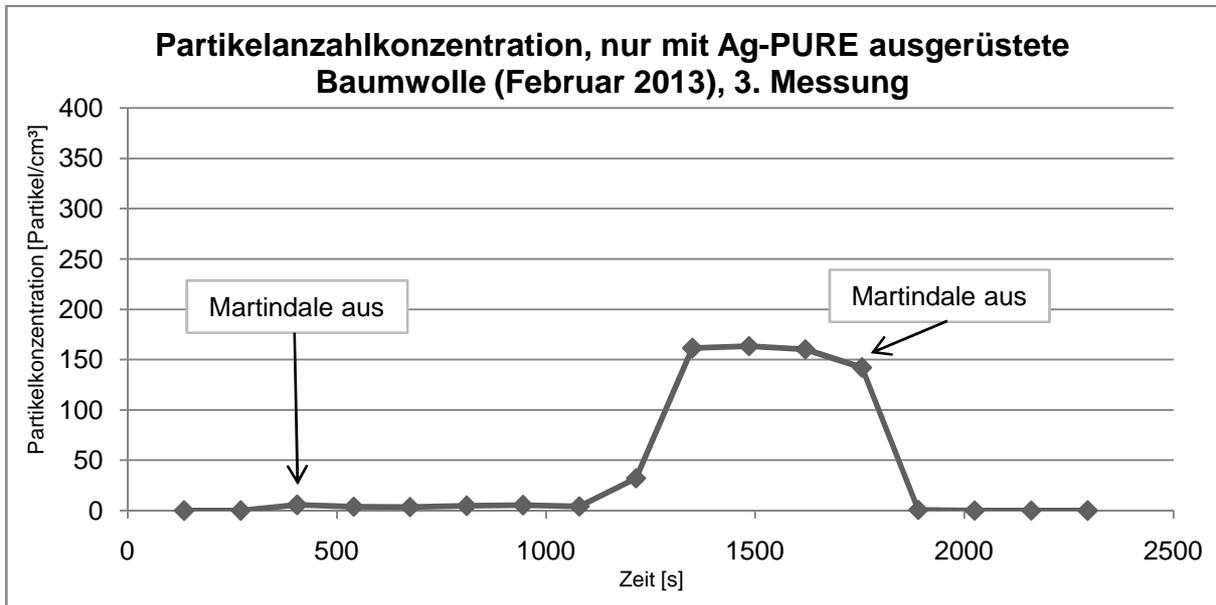


Abb. 66: Partikelanzahlkonzentration der nur mit AgPURE ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 3. Messung

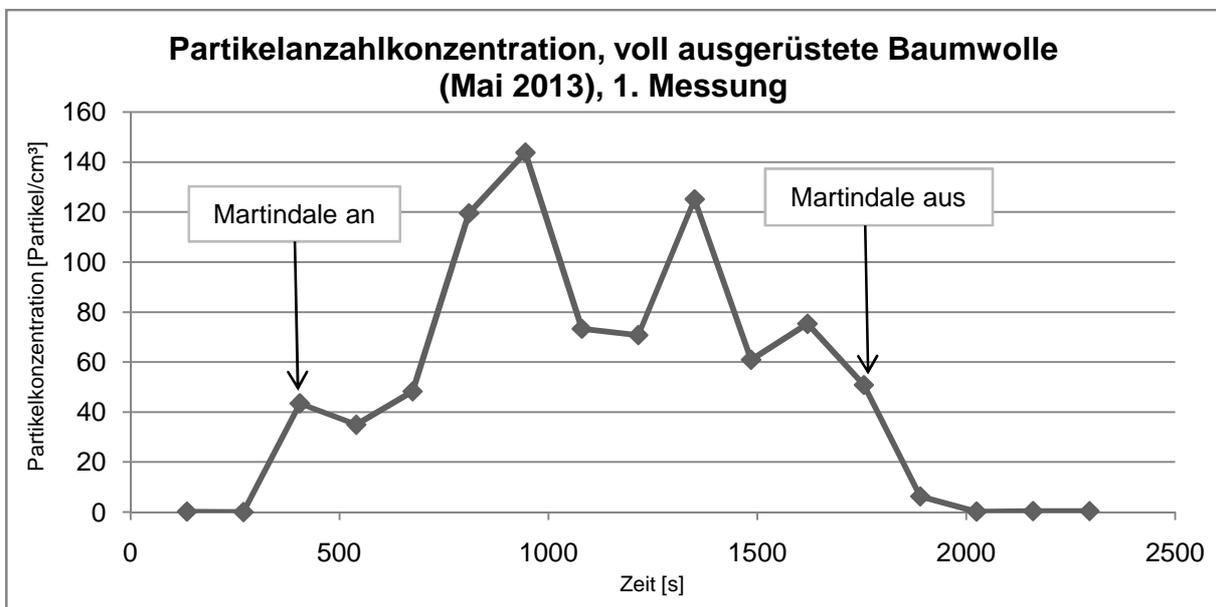


Abb. 67: Partikelanzahlkonzentration der voll ausgerüsteten Baumwolle (Mai 2013), 1. Messung

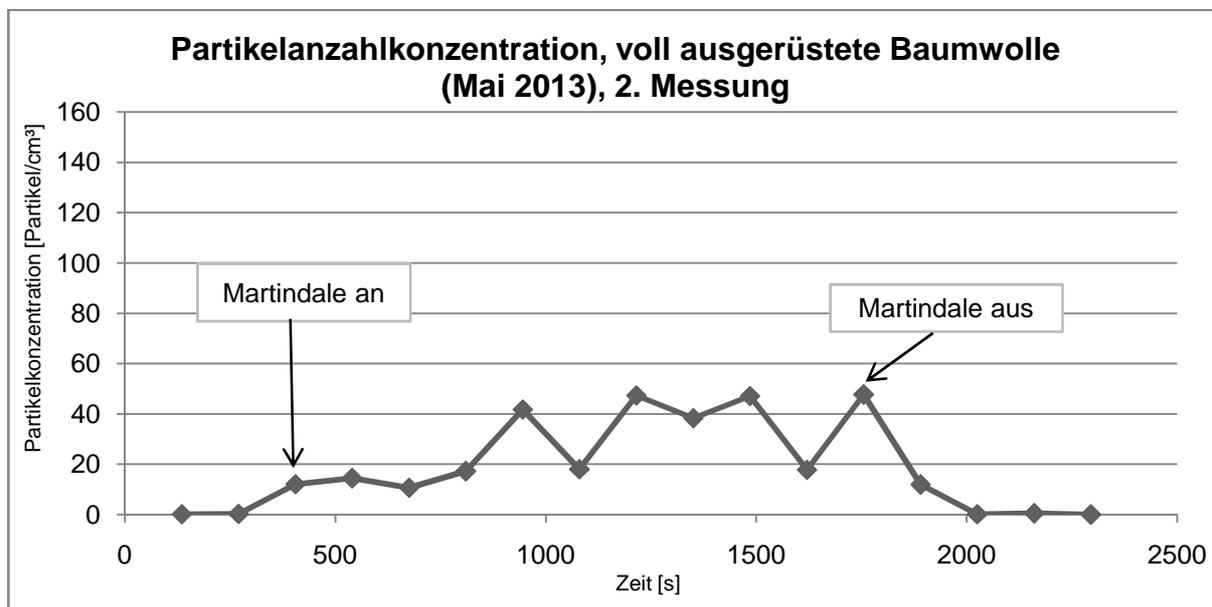


Abb. 68: Partikelanzahlkonzentration der voll ausgerüsteten Baumwolle (Mai 2013),
2. Messung

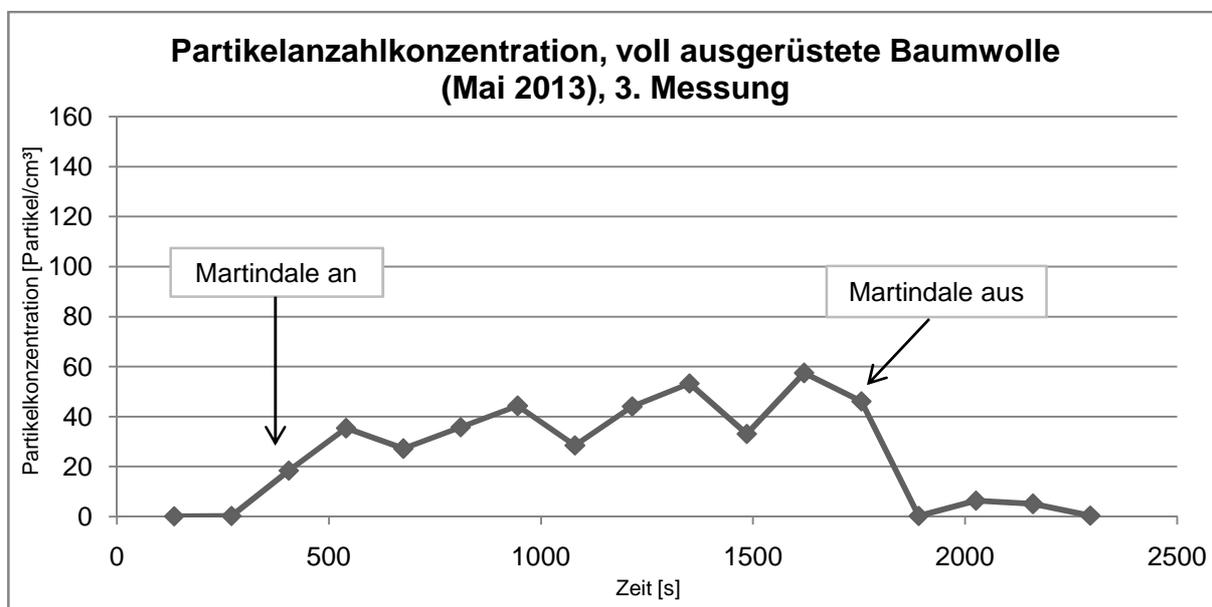


Abb. 69: Partikelanzahlkonzentration der voll ausgerüsteten Baumwolle (Mai 2013),
3. Messung

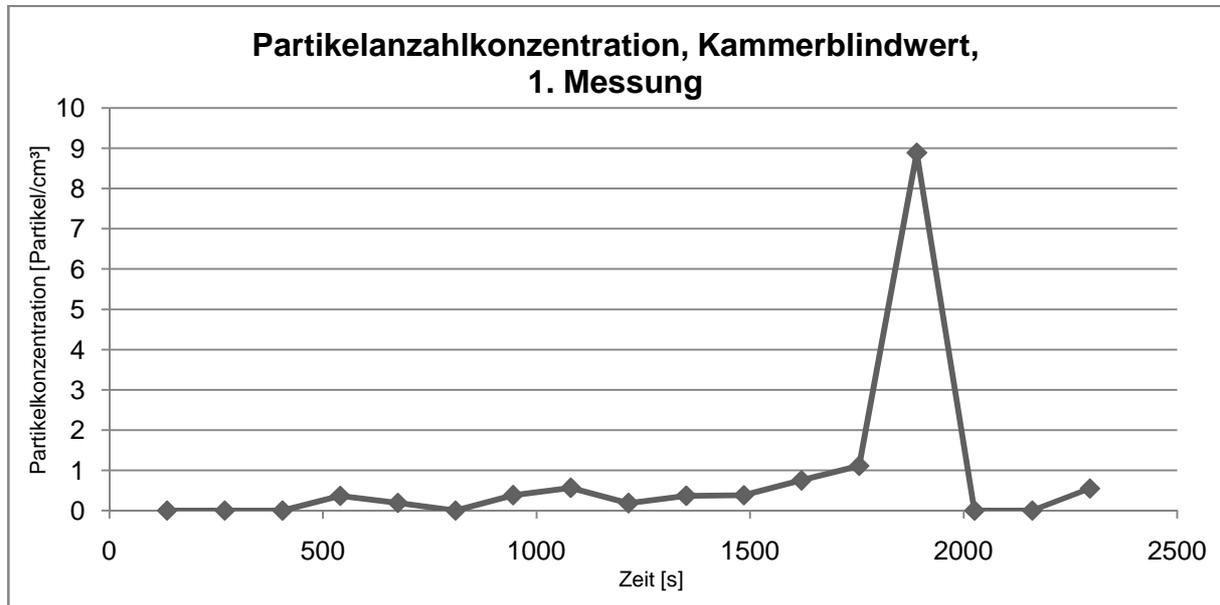


Abb. 70: Partikelanzahlkonzentration des Kammerblindwerts, 1. Messung

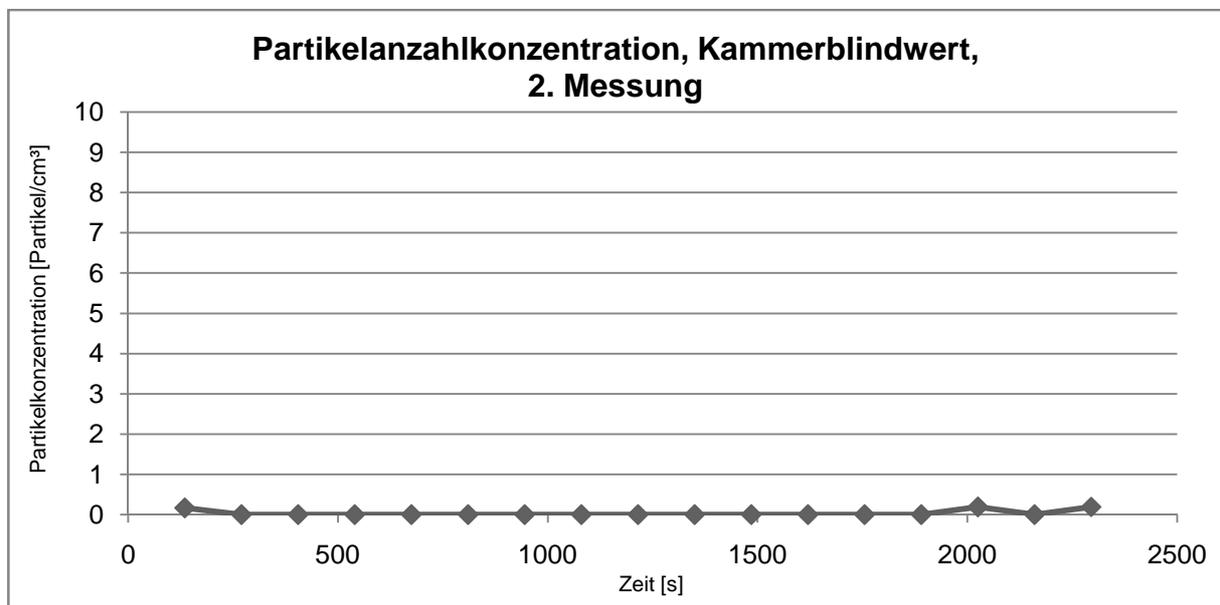


Abb. 71: Partikelanzahlkonzentration des Kammerblindwerts, 2. Messung

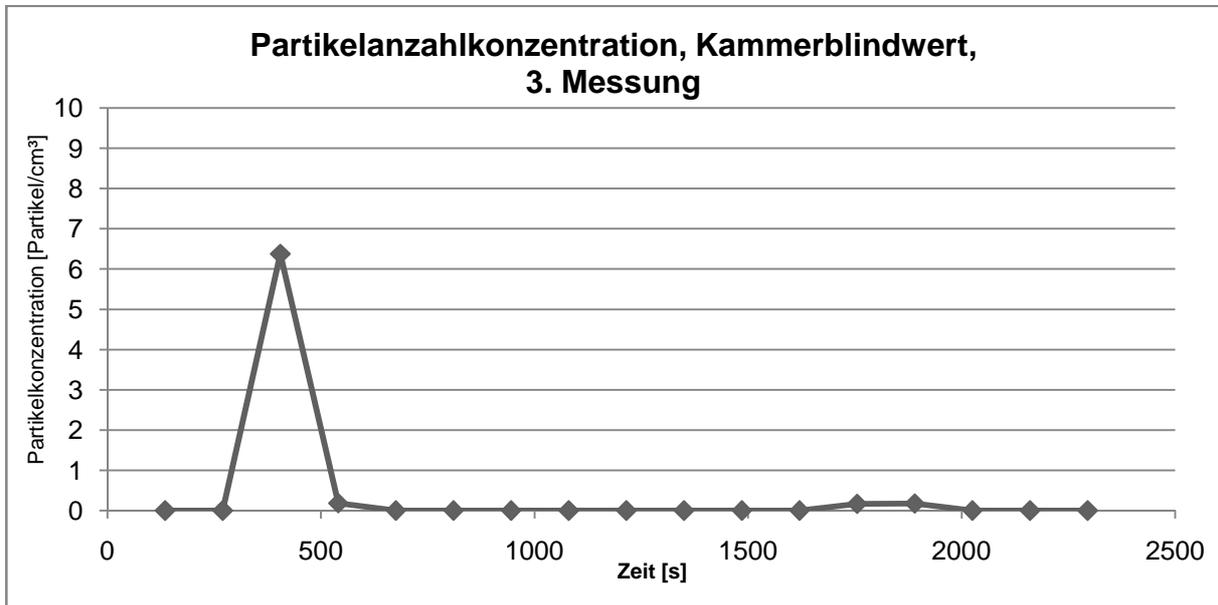


Abb. 72: Partikelanzahlkonzentration des Kammerblindwerts, 3. Messung

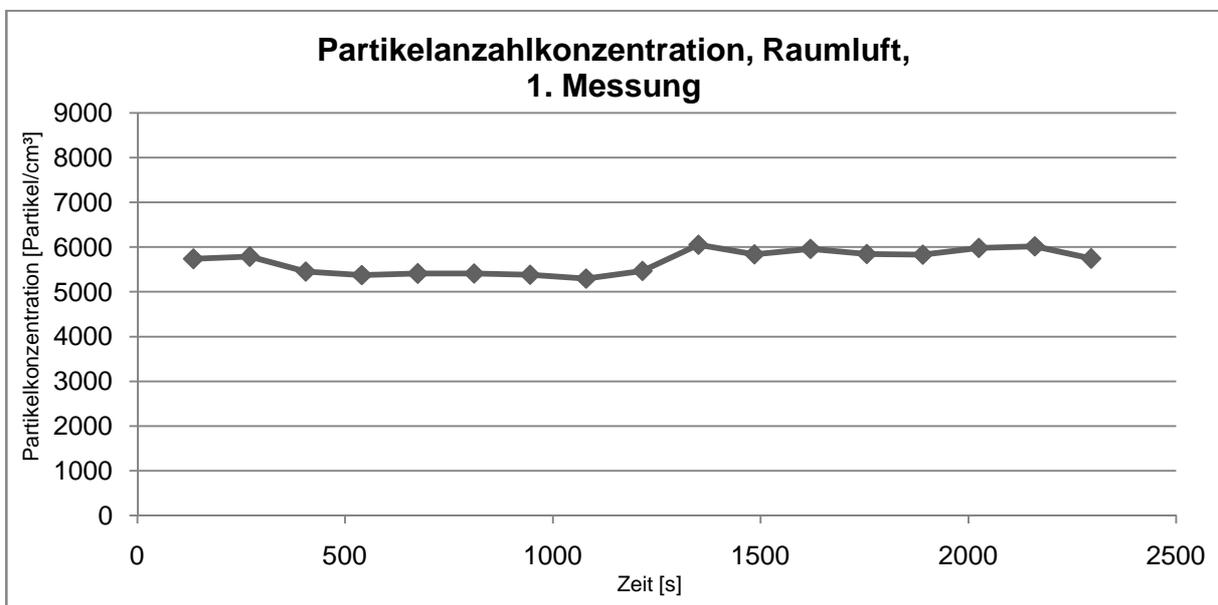


Abb. 73: Partikelanzahlkonzentration der Raumluft, 1. Messung

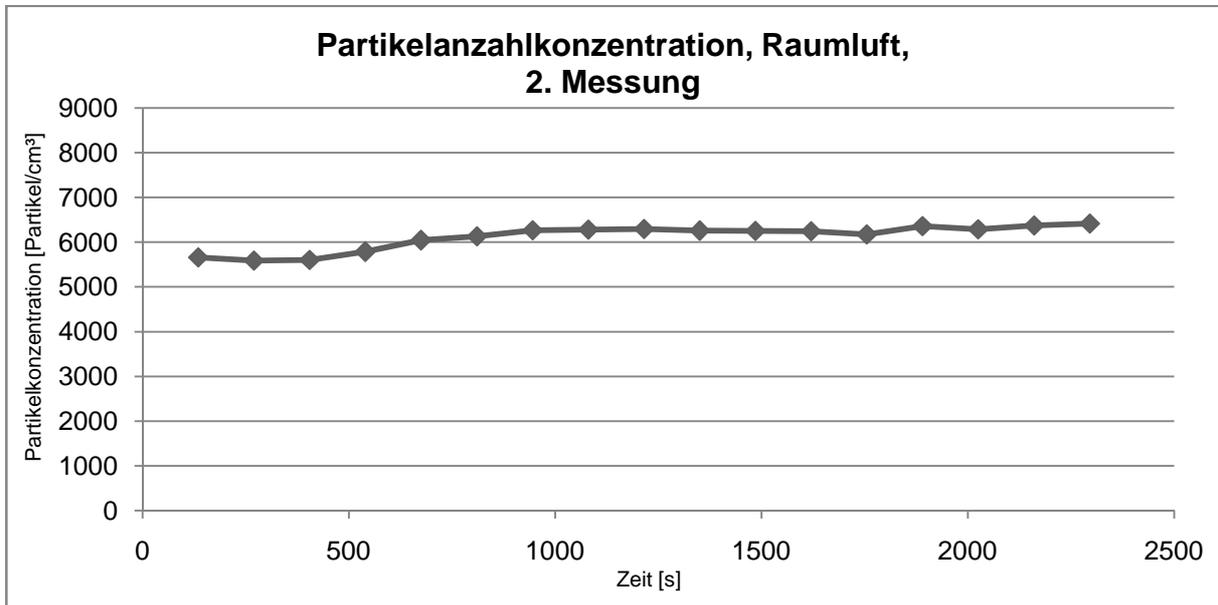


Abb. 74: Partikelanzahlkonzentration der Raumluf, 2. Messung

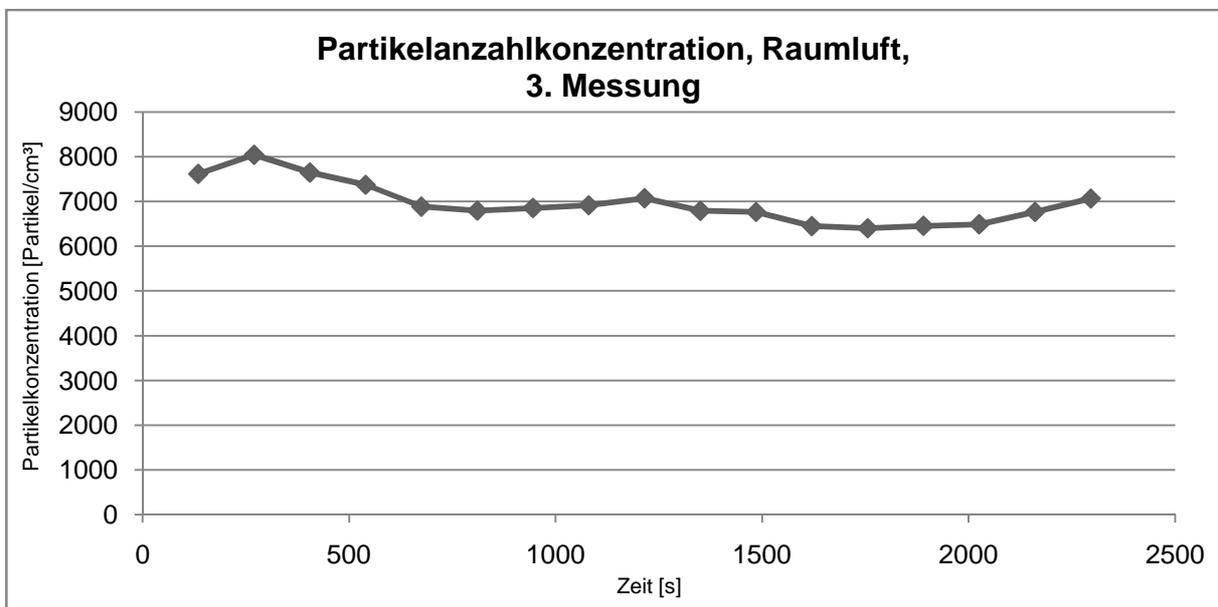


Abb. 75: Partikelanzahlkonzentration der Raumluf, 3. Messung

Anhang 2 a: Abriebversuche - Partikelgrößenverteilung

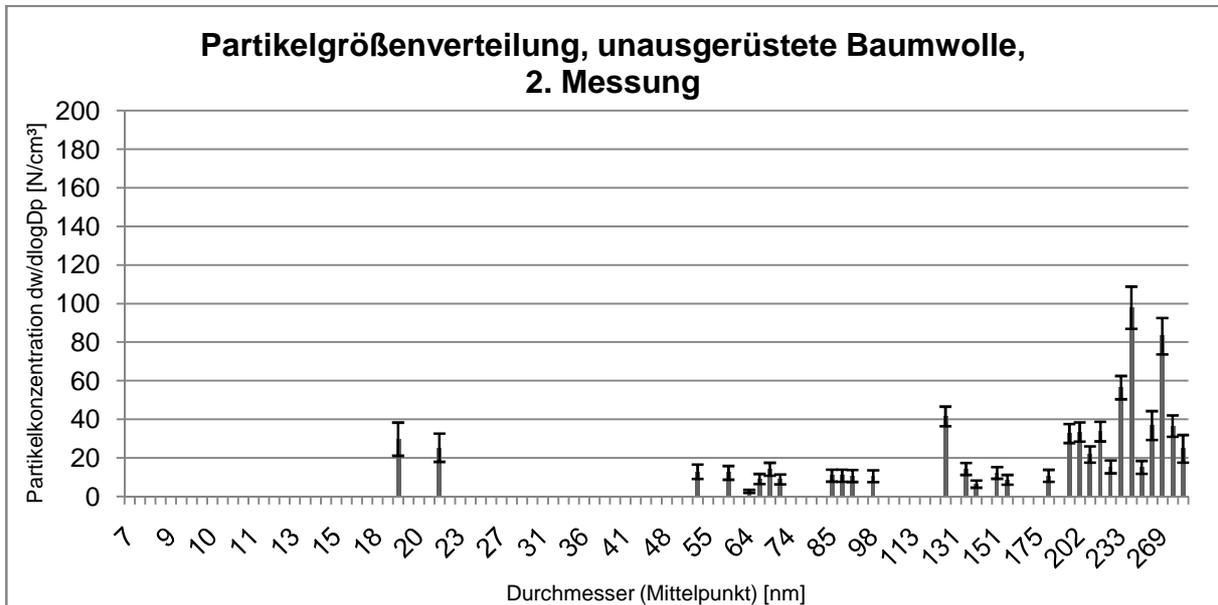


Abb. 76: Partikelgrößenverteilung der ungerüstete Baumwolle, 2. Messung

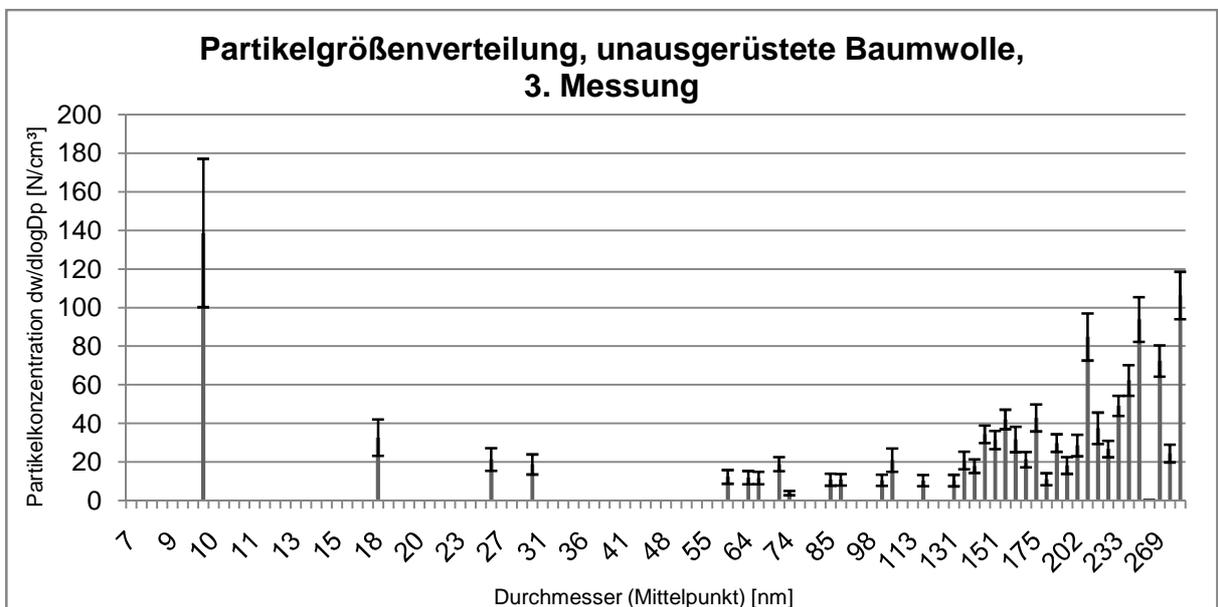


Abb. 77: Partikelgrößenverteilung der ungerüstete Baumwolle, 3. Messung

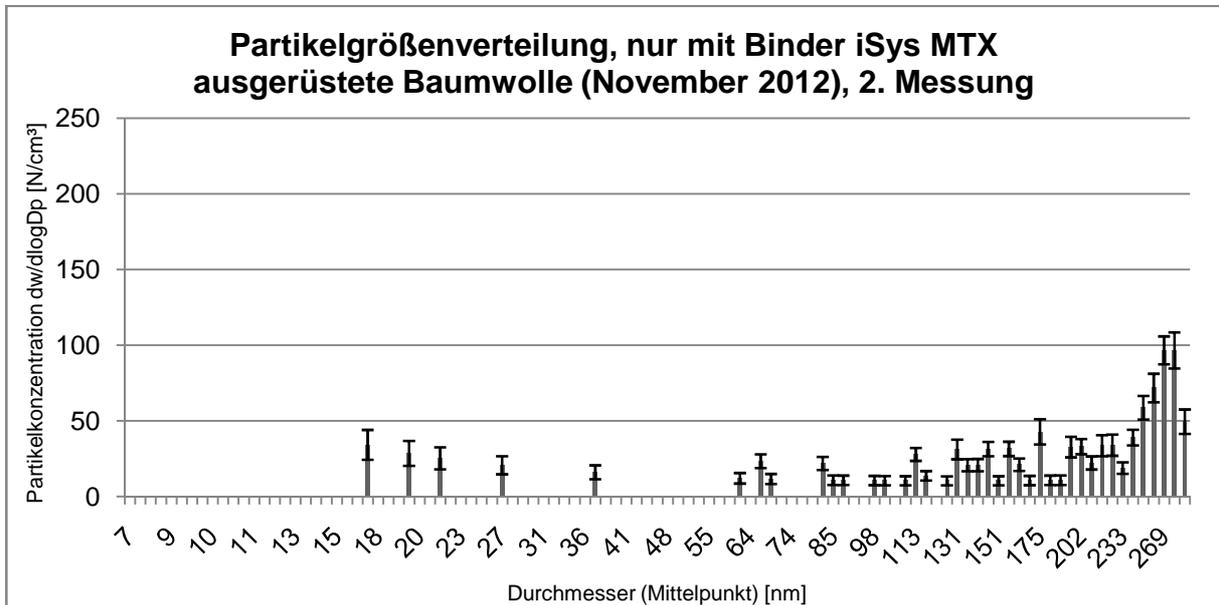


Abb. 78: Partikelgrößenverteilung der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle (November 2012), 2. Messung

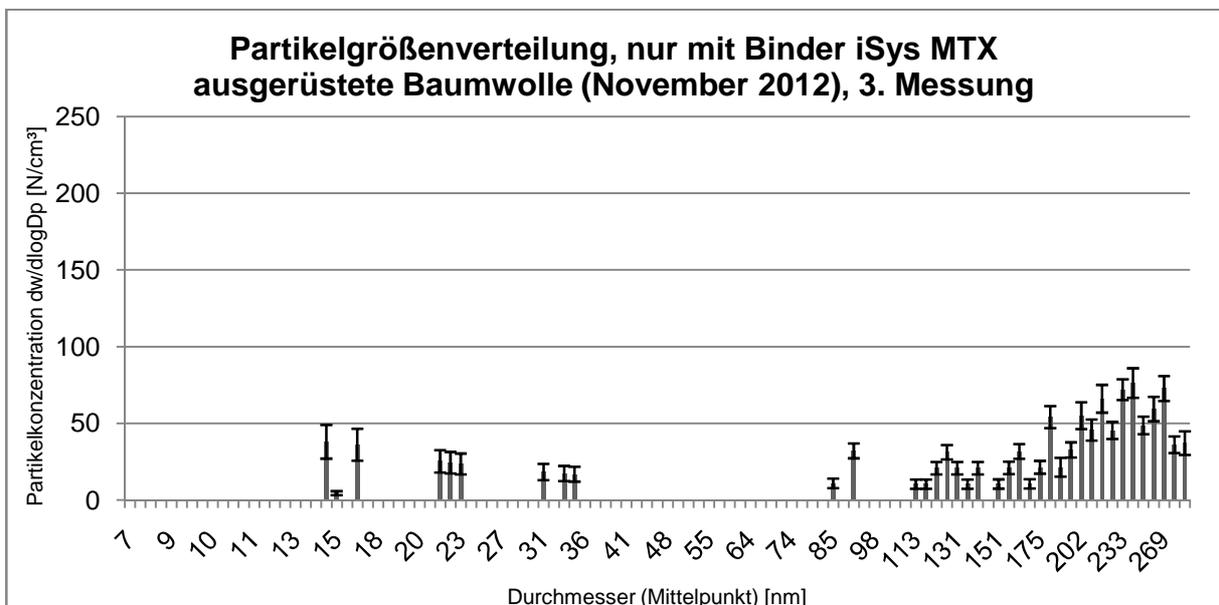


Abb. 79: Partikelgrößenverteilung der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle (November 2012), 3. Messung

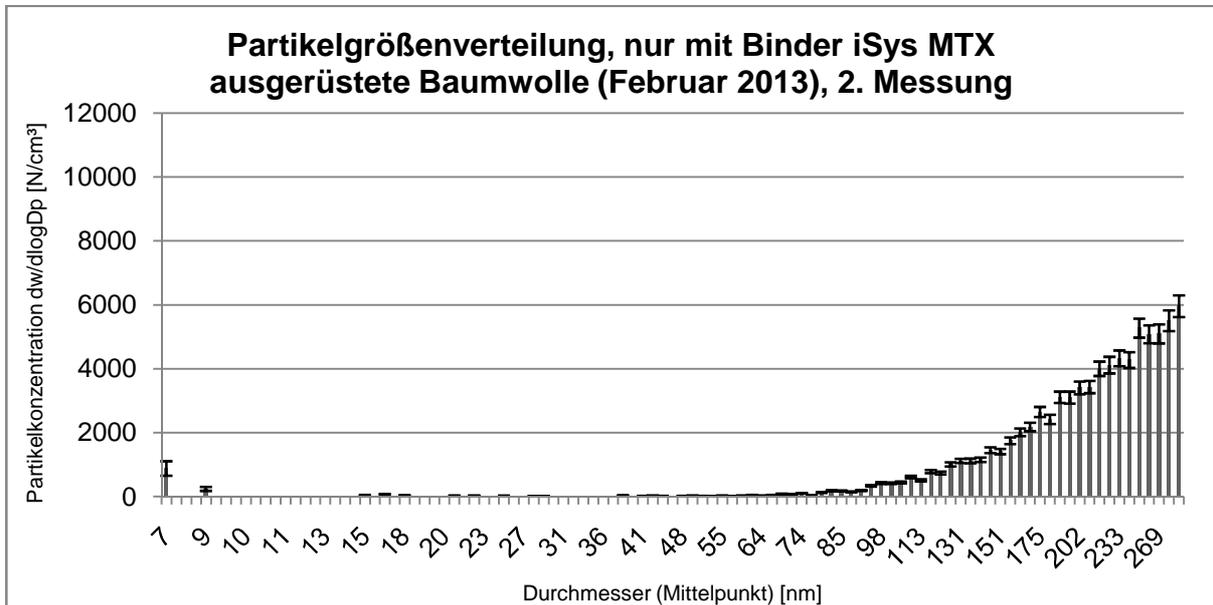


Abb. 80: Partikelgrößenverteilung der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 2. Messung

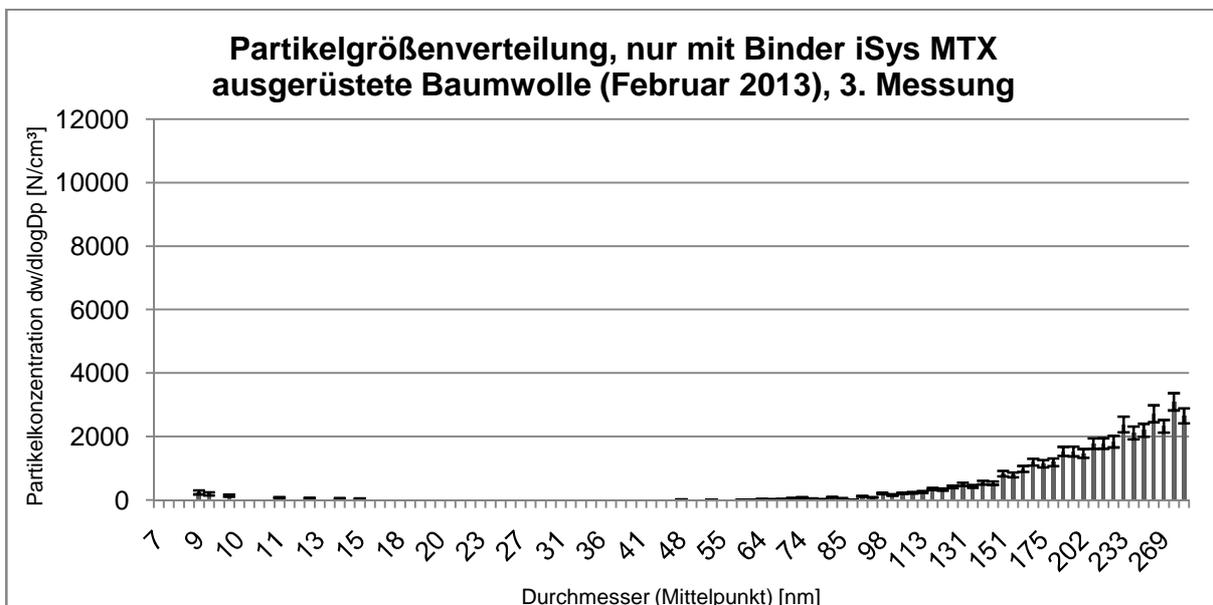


Abb. 81: Partikelgrößenverteilung der nur mit Binder iSys MTX ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 3. Messung

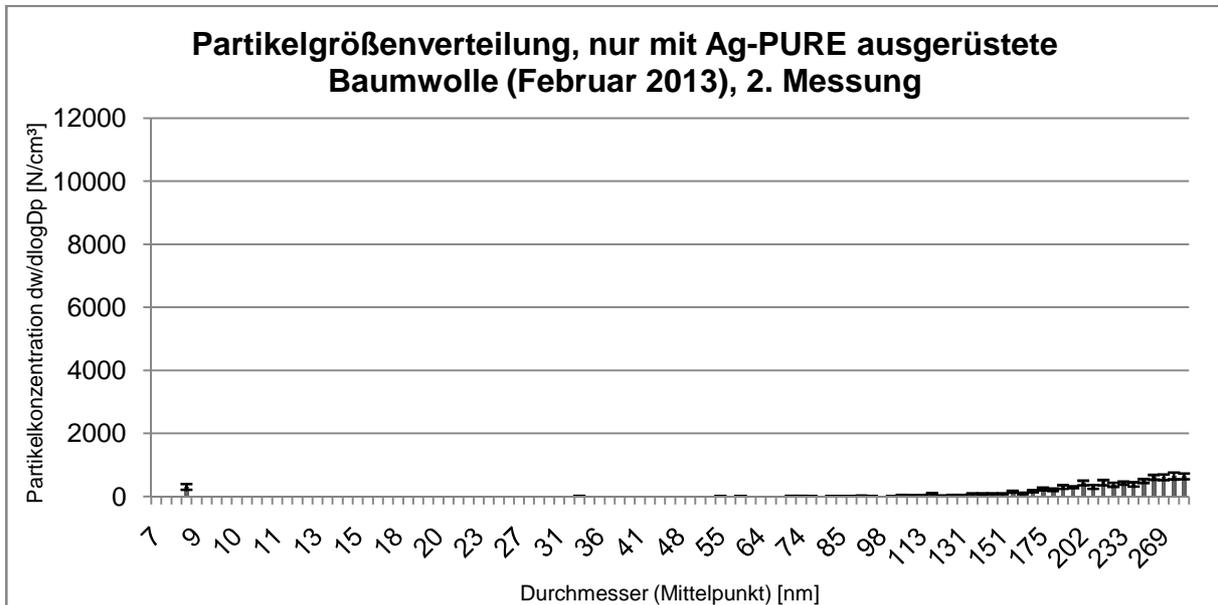


Abb. 82: Partikelgrößenverteilung der nur mit AgPURE ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 2. Messung

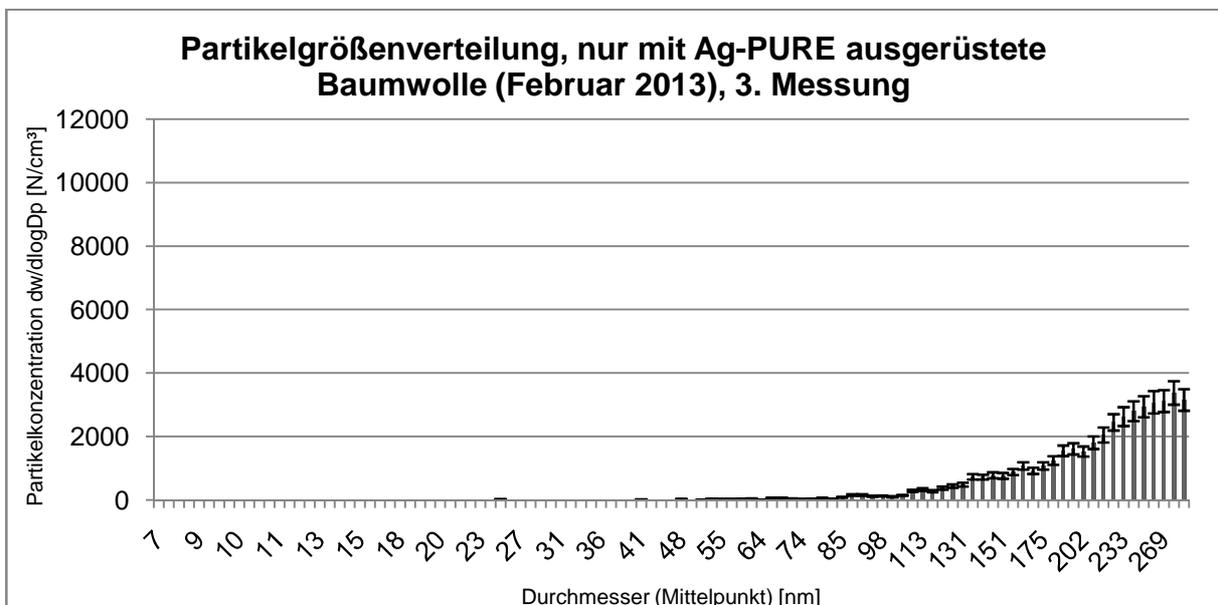


Abb. 83: Partikelgrößenverteilung der nur mit AgPURE ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 3. Messung

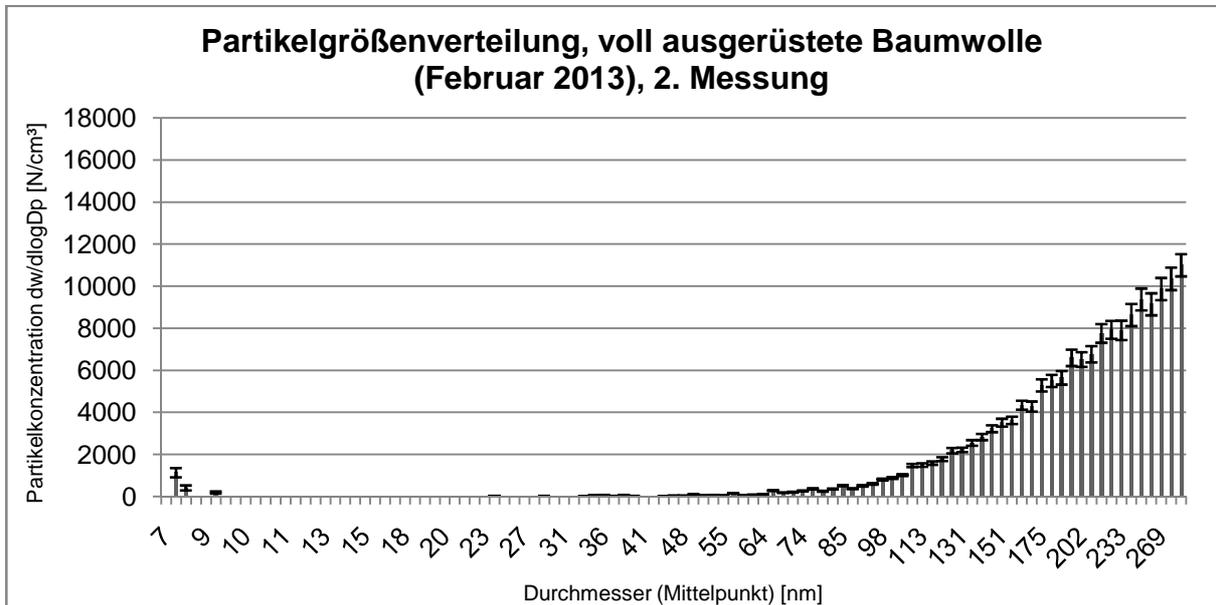


Abb. 84: Partikelgrößenverteilung der voll ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 2. Messung

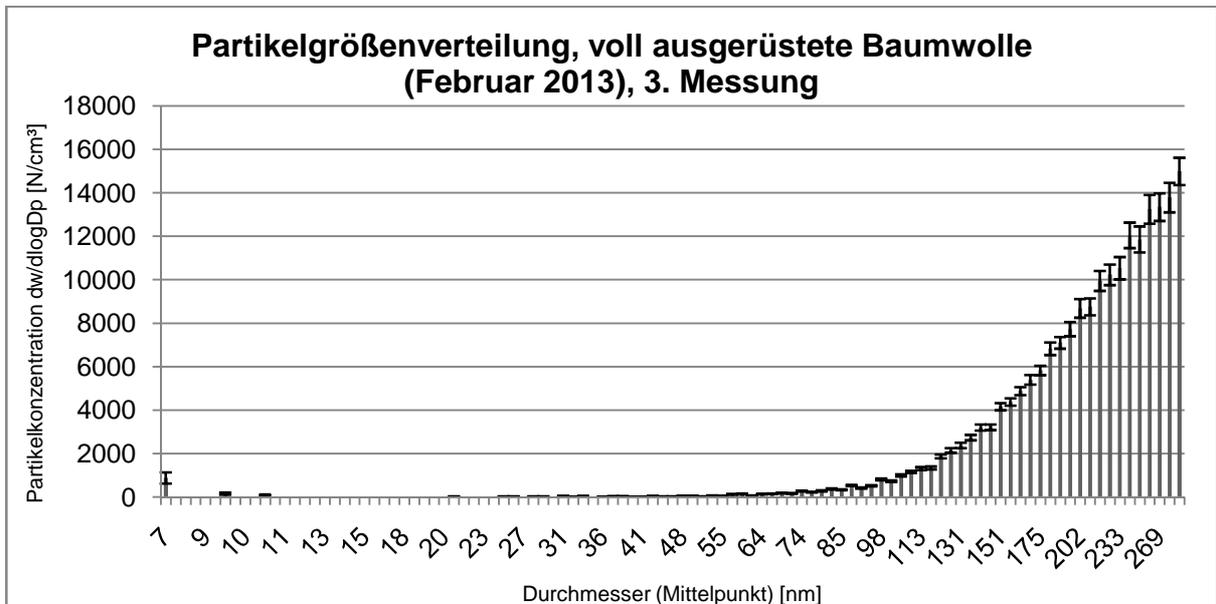


Abb. 85: Partikelgrößenverteilung der voll ausgerüsteten Baumwolle (Februar 2013), 3. Messung

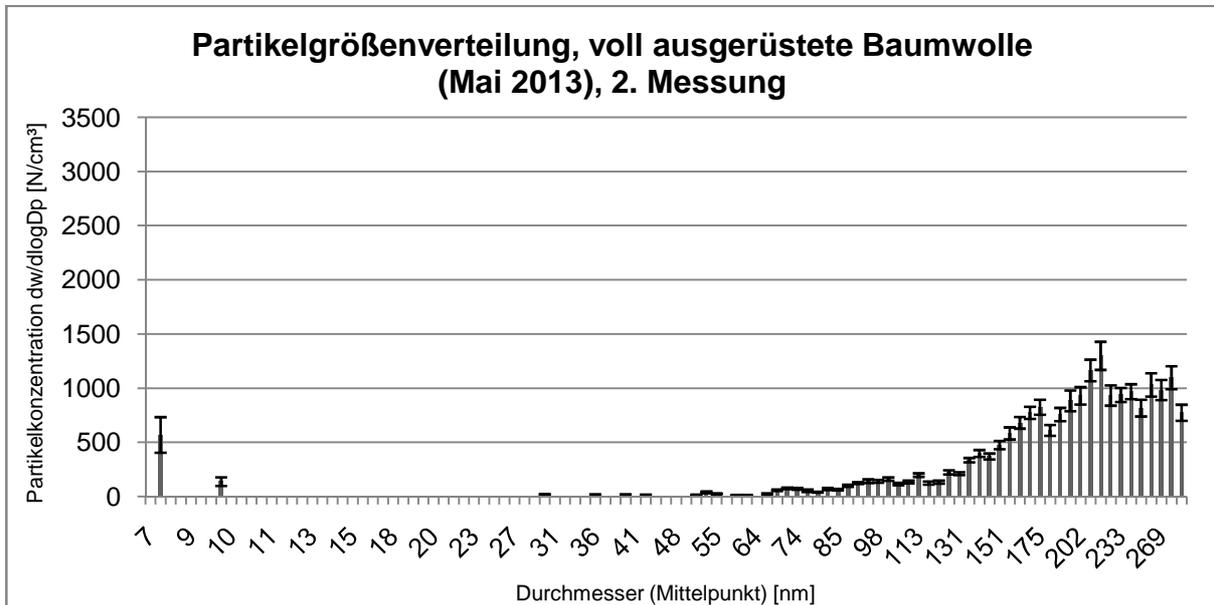


Abb. 86: Partikelgrößenverteilung der voll ausgerüsteten Baumwolle (Mai 2013), 2. Messung

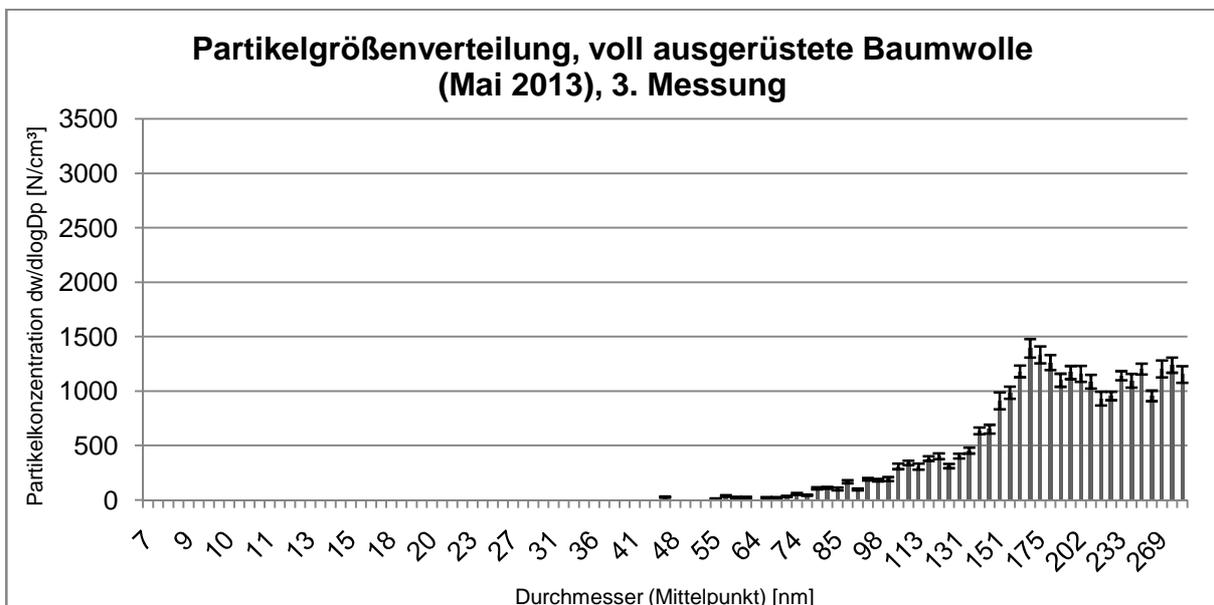


Abb. 87: Partikelgrößenverteilung der voll ausgerüsteten Baumwolle (Mai 2013), 3. Messung

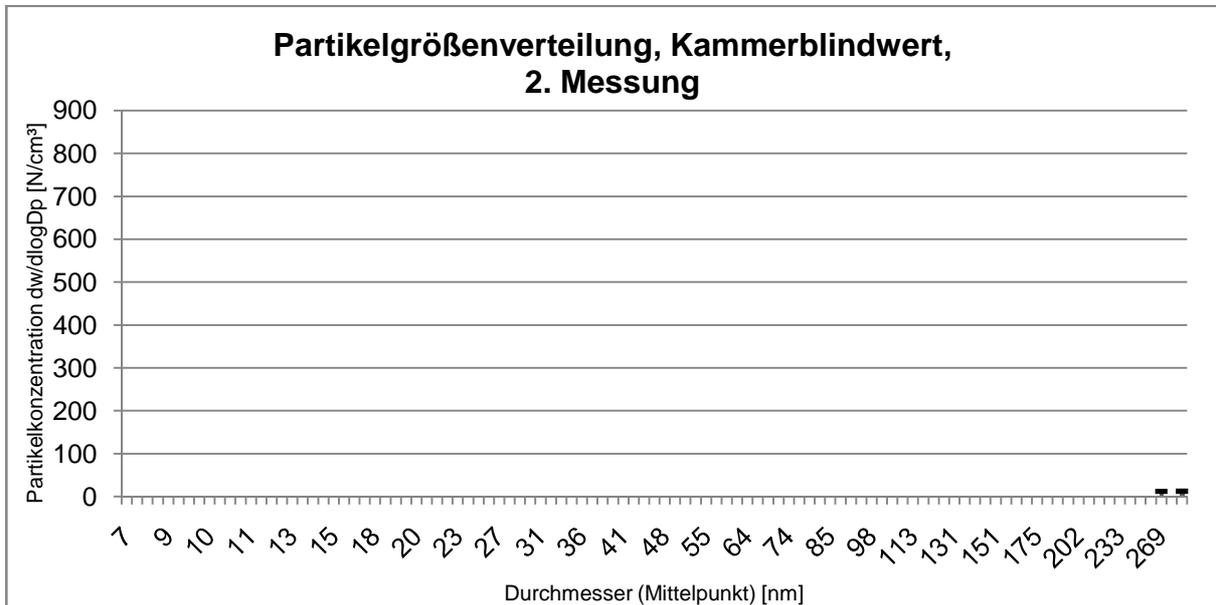


Abb. 88: Partikelgrößenverteilung des Kammerblindwerts, 2. Messung

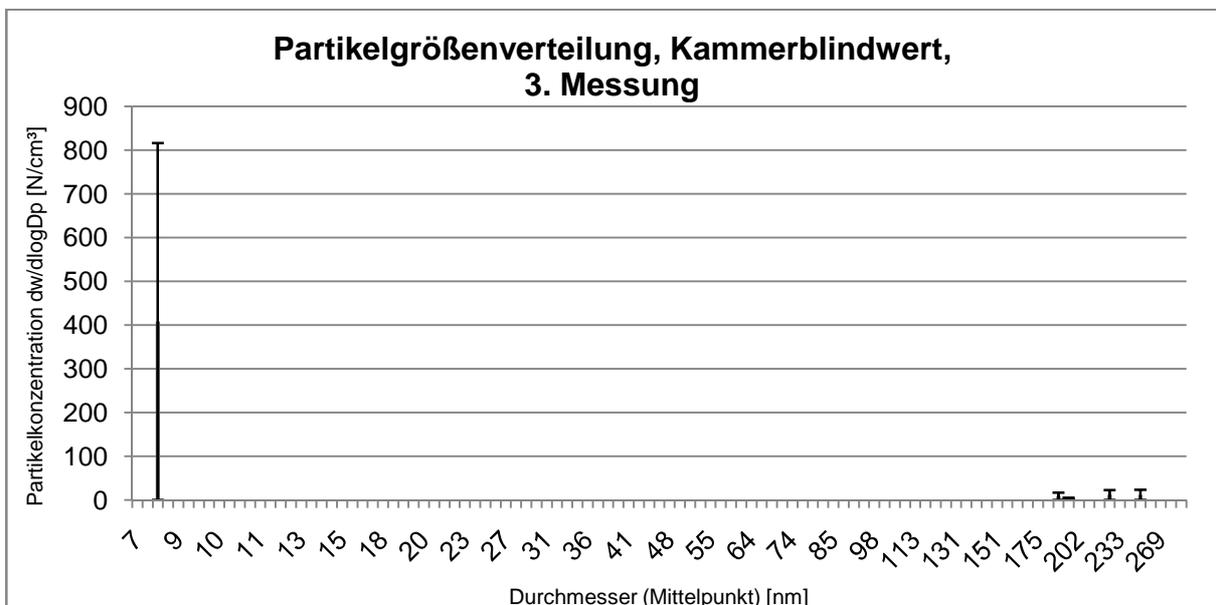


Abb. 89: Partikelgrößenverteilung des Kammerblindwerts, 3. Messung

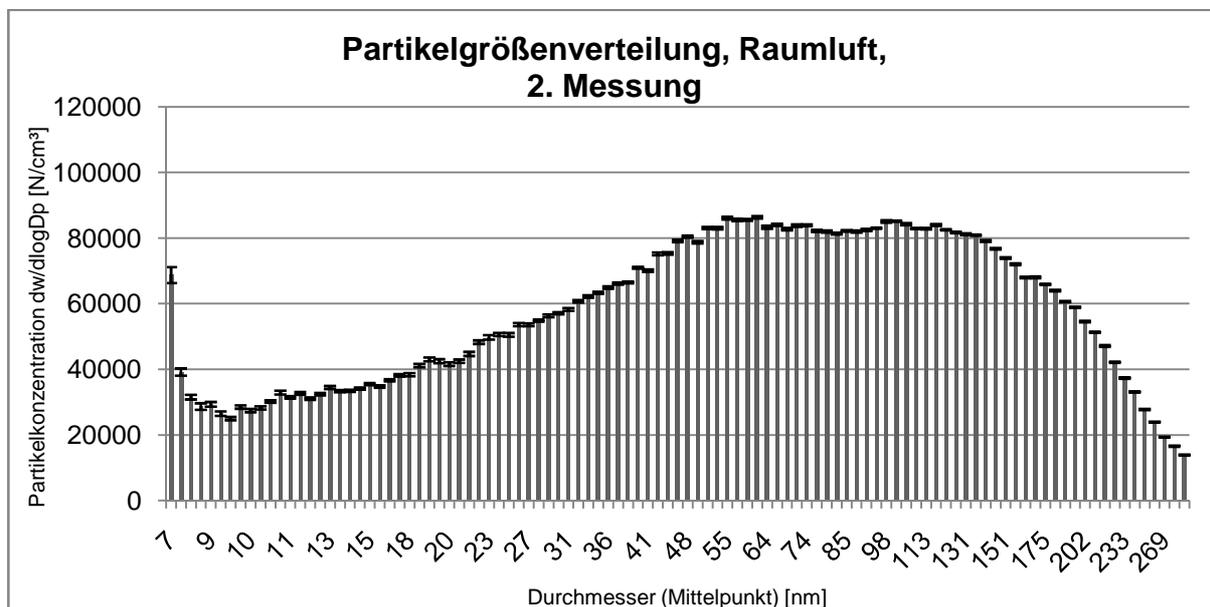


Abb. 90: Partikelgrößenverteilung der Partikel in der Raumluft, 2. Messung

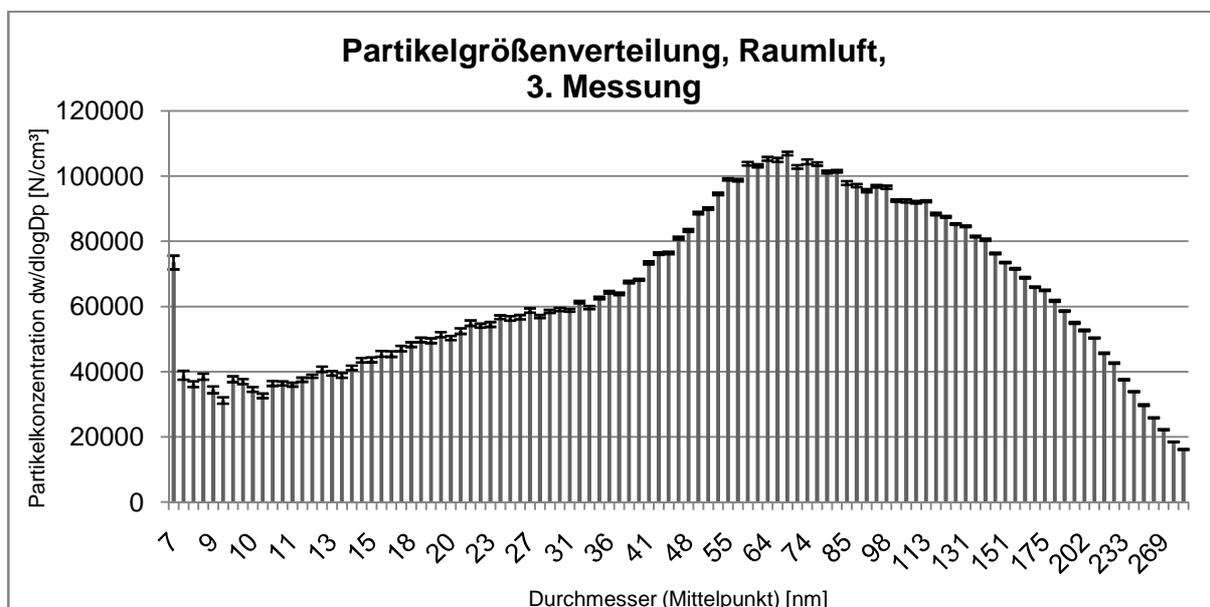


Abb. 91: Partikelgrößenverteilung der Partikel in der Raumluft, 3. Messung

Anhang 2 b: Simulation der Freisetzung in Innenraumluft - Partikelgrößenverteilung

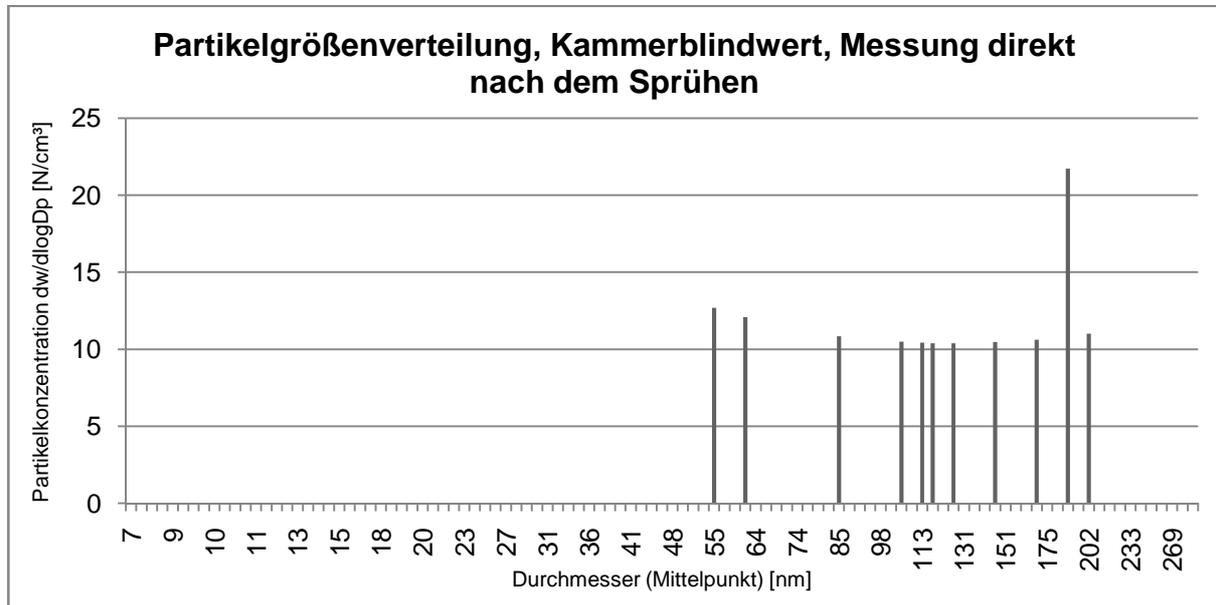


Abb. 92: Partikelgrößenverteilung des Kammerblindwerts, Messung direkt nach dem Sprühen

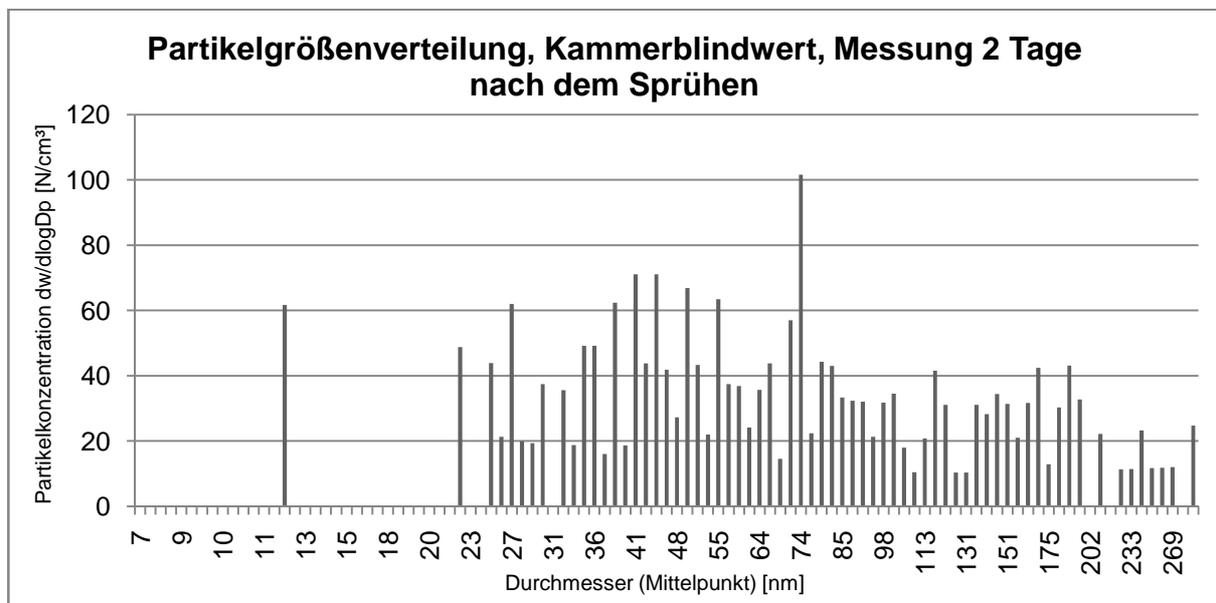


Abb. 93: Partikelgrößenverteilung des Kammerblindwerts, Messung 2 Tage nach dem Sprühen

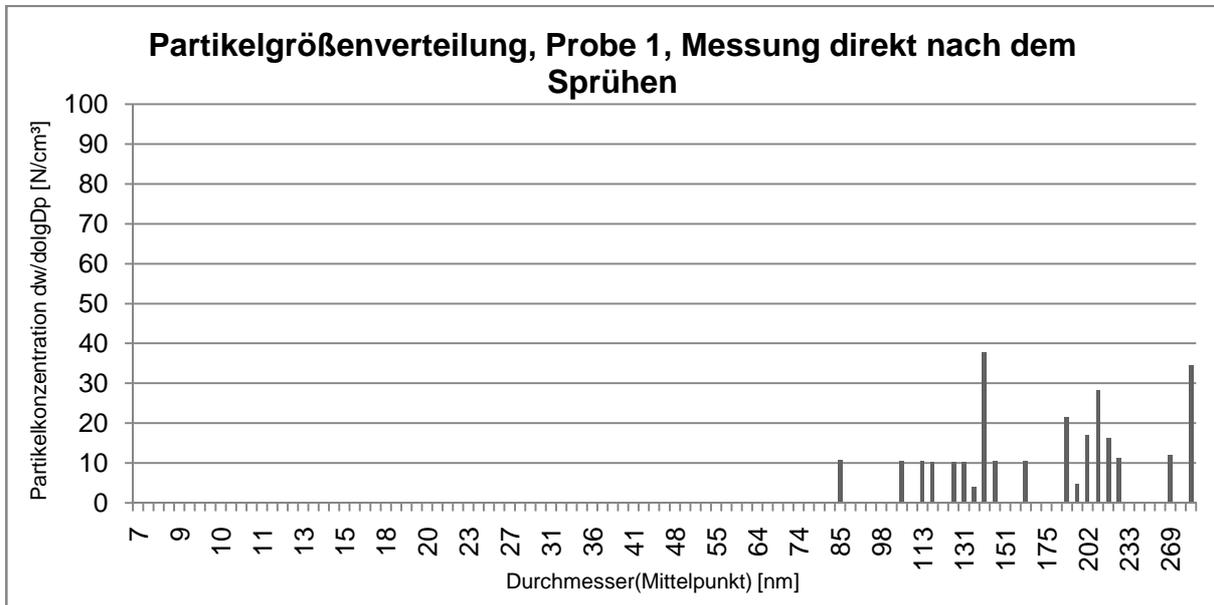


Abb. 94: Partikelgrößenverteilung der Probe 1, Messung direkt nach dem Sprühen

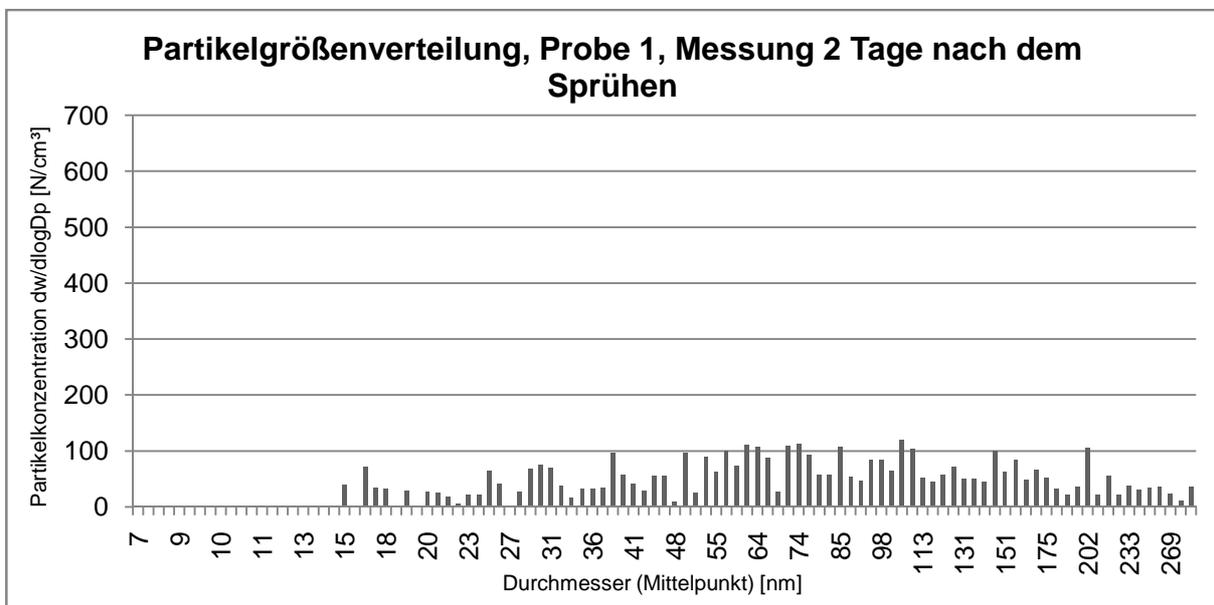


Abb. 95: Partikelgrößenverteilung der Probe 1, Messung 2 Tage nach dem Sprühen

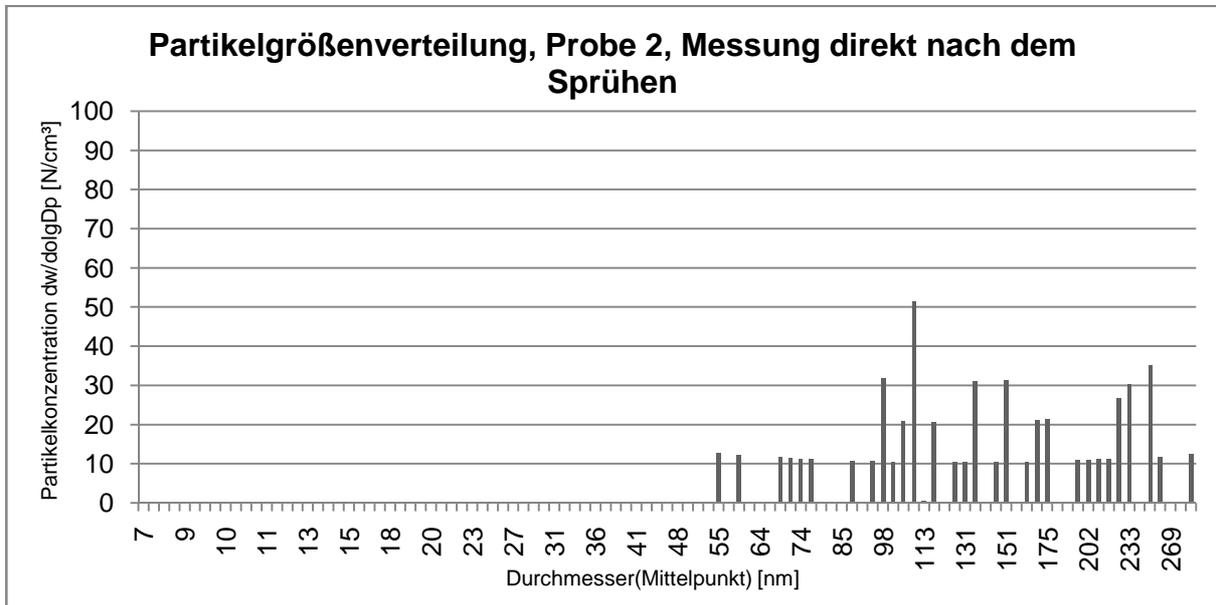


Abb. 96: Partikelgrößenverteilung der Probe 2, Messung direkt nach dem Sprühen

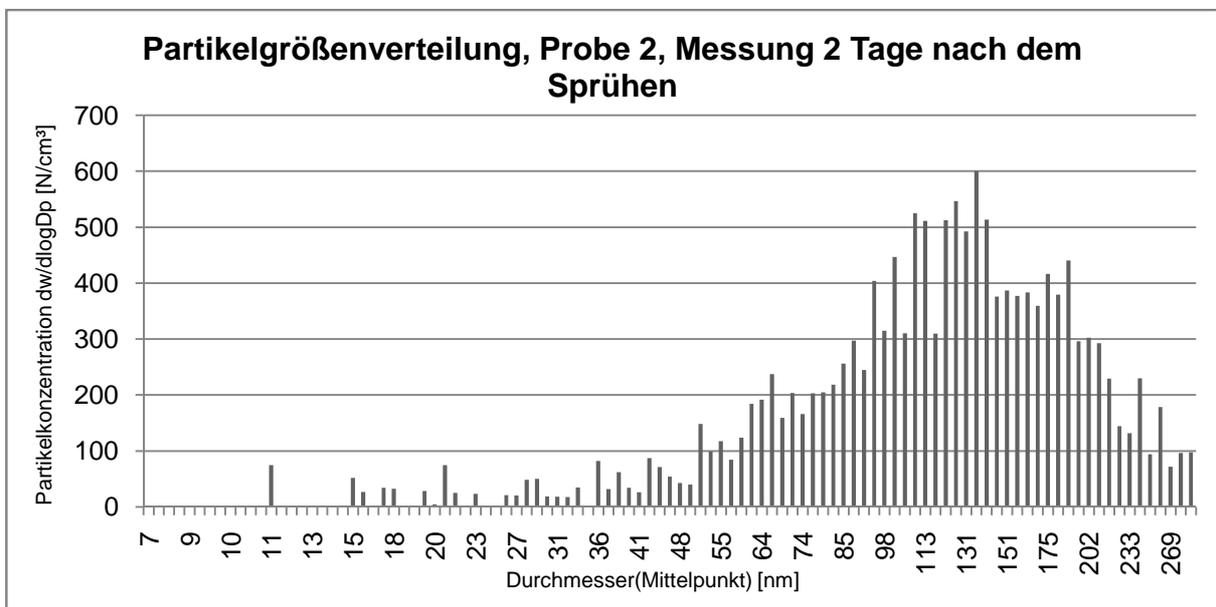


Abb. 97: Partikelgrößenverteilung der Probe 2, Messung 2 Tage nach dem Sprühen

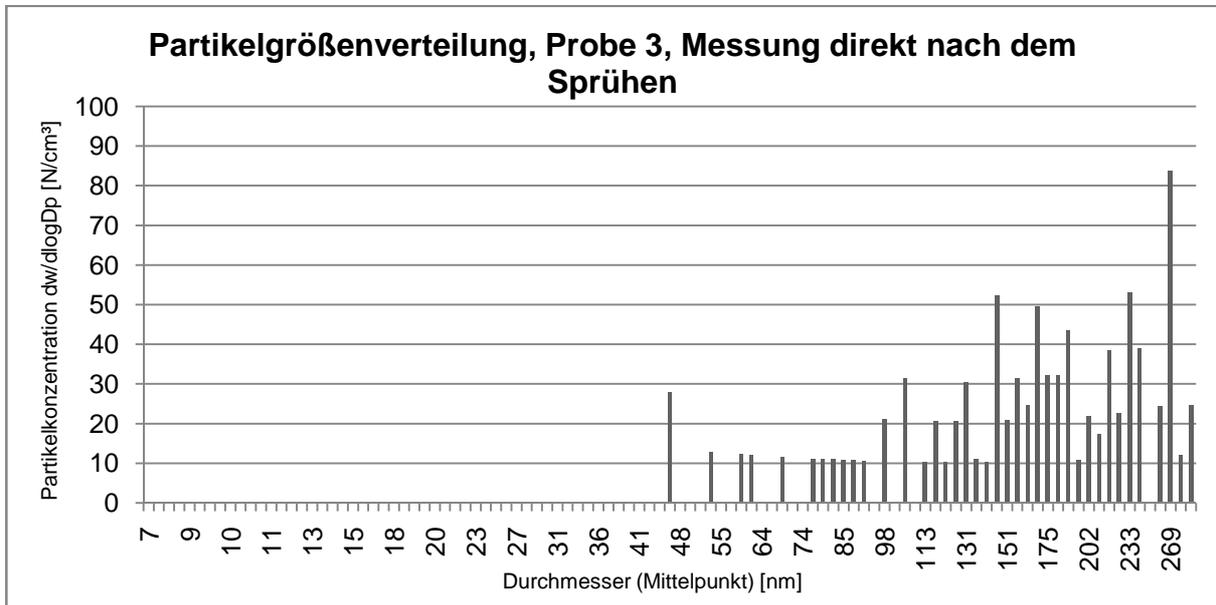


Abb. 98: Partikelgrößenverteilung der Probe 3, Messung direkt nach dem Sprühen

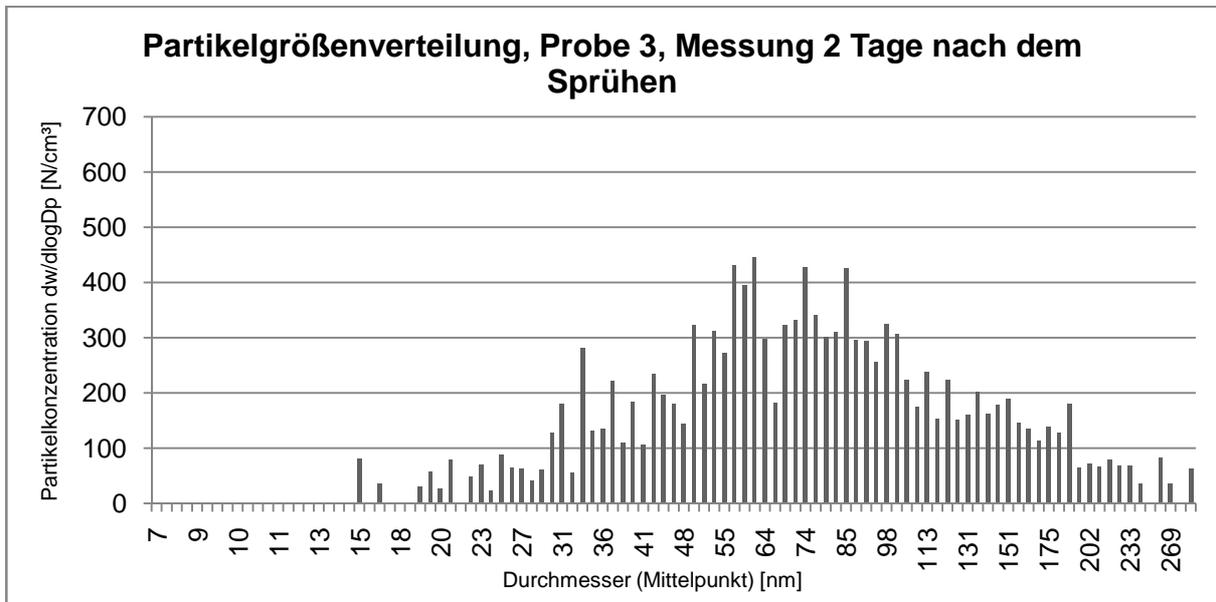


Abb. 99: Partikelgrößenverteilung der Probe 3, Messung 2 Tage nach dem Sprühen

Anhang 3a: Parameter während der Wischprobenahme

Tab.16: Luftfeuchtigkeit, Temperatur und Luftdruck während der Wischprobenahme

Oberfläche	Messung	P [hPa] / T [°C] RL [%]
Glas	G1	¹ 1016,0 / 23,7 / 42,0
		² 1016,2 / 23,2 / 58,0
	G2	1016,3 / 23,2 / 55,6
		1014,8 / 23,3 / 67,1
	G3	1017,3 / 23,1 / 44,2
		1013,5 / 23,9 / 63,1
PE-Folie	PE1	1012,8 / 24,1 / 48,6
		1007,9 / 24,7 / 63,6
	PE2	1008,4 / 24,8 / 52,2
		1009,3 / 24,1 / 67,8
	PE3	1014,7 / 23,7 / 50,0
		1024,6 / 22,9 / 65,4
Tapete	T1	1021,8 / 23,2 / 50,8
		1016,5 / 21,8 / 63,4
	T2	1016,8 / 22,2 / 51,3
		1016,7 / 21,4 / 63,2
	T3	1013,9 / 21,5 / 48,4
		1006,0 / 22,1 / 67,4
Spanplatte	S1	1006,5 / 22,5 / 49,5
		1026,8 / 22,7 / 60,8
	S2	1027,3 / 22,7 / 52,2
		1030,2 / 23,2 / 59,8
	S3	1030,6 / 23,7 / 50,3
		1028,6 / 23,5 / 61,4

¹ vor dem Sprühen, ² nach dem Öffnen der Kammer

Anhang 3b: Gesamtpartikelzahlen und weitere Parameter vor, direkt nach und 2 Tage nach dem Sprühen

Tab. 17: Gesamtpartikelzahlen und Temperatur, Druck und Luftfeuchtigkeit vor, direkt nach und 2 Tage nach dem Sprühen

Messung	vor dem Sprühen	direkt nach dem Sprühen		2 Tage nach dem Sprühen	
	T. [°C] / D. [hPa] / LF. [%]	GPZ	T. [°C] / D. [hPa] / LF. [%]	GPZ	T. [°C] / D. [hPa] / LF. [%]
KBW	1013,8 / 22,0 / 34,1	5,84E+04	1015,9 / 22,2 / 50,0	1,01E+06	1021,8 / 24,0 / 50,6
*1	1017,5 / 21,8 / 34,4	3,46E+05	1014,9 / 23,0 / 53,9	2,03E+06	1013,8 / 22,3 / 62,9
2	1018,3 / 21,9 / 43,3	5,99E+05	1015,9 / 22,9 / 57,1	6,71E+06	1010,8 / 23,3 / 68,6
3	1011,4 / 24,6 / 34,4	7,46E+05	1010,7 / 25,0 / 56,4	6,26E+06	1003,7 / 24,1 / 80,3