

**Freisetzung von Silber-Nanopartikeln
aus Textilien durch Abrieb –
Erfassung und Charakterisierung
des luftgetragenen Anteils**

Masterarbeit

im

Internationalen Studiengang Umwelttechnik, M. Sc.

Hochschule Bremen - University of Applied Sciences

vorgelegt von

Marion Graupner

Bremen, 11.07.2012

1. Gutachter: Prof. Dr. Hans König (Hochschule Bremen)
2. Gutachter: Dr. Nobert Weis (Bremer Umweltinstitut GmbH)

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	3
Abstract.....	4
Kurzfassung	5
1. Einleitung	6
1.1 Nanotechnologie: Chancen und Risiken	6
1.2 Begriffsdefinition „Nanomaterial“ und gesetzliche Rahmenbedingungen.....	7
1.3 Einsatz von Silber-Nanopartikeln (Ag-NP).....	8
1.4 Kenntnisstand zu Umweltrisiken von Ag-NP	9
1.5 Stand und Entwicklungen der Messtechnik.....	11
1.6 Motivation und Ziel der Arbeit.....	12
2. Material und Methoden.....	13
2.1 Probenmaterial	13
2.2 Abrieberzeugung und Prüfkammer	15
2.3 Erfassung und Charakterisierung des Abriebs	19
2.4 Überprüfung des Mess- und Sammelverfahrens (qualitätssichernde Referenz- messungen).....	22
3. Ergebnisse	24
3.1 Überprüfung des Mess- und Sammelverfahrens (qualitätssichernde Referenz- messungen).....	24
3.1.1 Abscheideeffizienz und Partikelgrößenverteilung mittels REM-Analyse.....	24
3.1.2 EDX-Analyse	27
3.1.3 Partikelanzahlkonzentrationen (UPC und FMPS)	28
3.2 Abriebversuche: Freisetzung von ultrafeinen Partikeln.....	29
3.2.1 Voruntersuchungen – Reißverhalten.....	29
3.2.2 Durchführung der Abriebversuche – Verlauf der Partikelanzahlkonzentrationen...29	
3.2.3 Abriebversuche - Gesamtpartikelzahlen	34
3.2.4 REM-Untersuchung des Abriebs	37
4. Diskussion.....	44
4.1 Messtechnik zur Erfassung und Charakterisierung luftgetragener Ag-NP	44
4.2 Freisetzung von Ag-NP aus Textilien durch Abrieb	46
4.3 Ansätze zur Risikobewertung von Ag-NP.....	49
5. Schlussfolgerung und Ausblick.....	51
6. Danksagung	52
7. Referenzen.....	53
8. Anhang.....	57

Abkürzungsverzeichnis

Ag: Silber

Ag-NP: Silber-Nanopartikel

BS-Detektor: Rückstreuelektronen-Detektor

EDX: Energiedispersive Röntgenspektroskopie

FMPS: Fast Mobility Particle Sizer

Konz.: Partikelanzahlkonzentration

NAS: Nanometer Aerosol Sampler

NP: Nanopartikel

PES: Polyestergewebe

P/cm³: Partikel pro Kubikzentimeter

REM: Rasterelektronenmikroskopie

SE-Detektor: Sekundärelektronendetektor

SMPS: Scanning Mobility Particle Sizer

UPC: Ultrafine Particle Counter

TiO₂-NP: Titandioxid-Nanopartikel

Abstract

Nanotechnology is an emerging technology that promises optimized or new functionalities for products in several applications and potential for environmental protection. Due to their antimicrobial properties, the use of silver nanoparticles (Ag-NP) in consumer products is increasing. Especially in textiles, Ag-NP are widely used. While textiles are stressed strongly during use (e. g. mechanical, washing process), less is known about the release of Ag-NP from these products during their life cycle. In addition, the impact of Ag-NP release from commercial products on humans and the environment is still unknown.

In this context, the presented master thesis focused on investigating the release of airborne Ag-NP from a polyester fabric and an organic cotton fabric by abrasion. Both model textiles were equipped with Ag-NP (~250 ppm) and a sol-gel binder was used to fix the Ag-NP on the textiles. Additionally, unequipped textiles and textiles only coated with binder or Ag-NP were investigated. The abrasion tests were performed employing a Martindale Abrasion Tester in a particle-free glass chamber. The released particles were measured using an Ultrafine Particle Counter (UPC) and were sampled by a Nanometer Aerosol Sampler (NAS). The sampled abrasion particles were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and EDX analysis. Prior to the abrasion experiments, the applicability of the measuring and sampling method was proven by reference measurements performed in a clean-air chamber with a defined concentration of TiO₂-NP.

The studies in the presented work showed no significant release of ultrafine particles from the polyester fabric. In contrast, during abrasion of the equipped organic cotton a considerable increase of the particle number concentration was observed and a significant number of matrix fragments with Ag-NP was found. For all observed events, the Ag-NP were integrated into the matrix. Although no single Ag-NP were found in this study, further studies with consumer products are needed for a holistic risk assessment and in general methods for analyzing NP have to be optimized.

Kurzfassung

Der Einsatz von synthetischen Nanomaterialien verspricht in verschiedenen Anwendungsbereichen verbesserte oder innovative Produkteigenschaften sowie Potentiale im Bereich des Umweltschutzes. Silber-Nanopartikel (Ag-NP) werden aufgrund ihrer antimikrobiellen Wirkung zunehmend in einer Vielzahl an Verbrauchsprodukten eingesetzt. Zu einem großen Einsatzbereich von Ag-NP gehören Textilien, die beim Gebrauch vielen Beanspruchungen ausgesetzt sind (z. B. mechanisch, Waschprozess). Bislang ist jedoch nicht vollständig geklärt, welches Risiko freigesetzte Ag-NP für die Umwelt und den Menschen darstellen. Zudem liegen sehr wenige Arbeiten zur Freisetzung von NP aus Gebrauchsgegenständen und damit zur Expositionsabschätzung vor.

In dieser Arbeit wurden daher Abriebversuche an einem mit Ag-NP (~250 ppm) ausgerüsteten Baumwollgestrick und Polyestergewebe durchgeführt, um Erkenntnisse über eine mögliche Freisetzung und damit Exposition gegenüber luftgetragenen Ag-NP aus diesen Produkten zu gewinnen. Zur Herstellung dieser Modelltextilien wurden die Ag-NP mit einem Sol-Gel-Binder auf den Textiloberflächen fixiert. Ergänzend wurden jeweils die unausgerüsteten Textilien und die Blindbeschichtungen (nur mit Binder bzw. Ag-NP) untersucht. Zur Simulation des Abriebprozesses wurde ein Martindale-Prüfgerät (Abrasion Tester) in einer partikelfreien Kammer betrieben. An die Kammer waren ein Ultrafine Particle Counter (UPC) und ein Nanometer Aerosol Sampler (NAS) angeschlossen. Die Charakterisierung der gesammelten Abriebpartikel erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und EDX-Analyse. Im Vorfeld der Versuche wurden qualitätssichernde Referenzmessungen in einer Prüfkammer mit einer definierten Konzentration an TiO_2 -NP zur Überprüfung des geplanten Mess- und Sammelverfahrens durchgeführt.

In der vorliegenden Arbeit wurde für das ausgerüstete Polyestergewebe keine signifikante Freisetzung von ultrafeinen Partikeln festgestellt. Beim Abrieb des ausgerüsteten Baumwollgestricks hingegen wurden deutlich erhöhte Partikelanzahlkonzentrationen beobachtet und eine bedeutende Anzahl an Matrixbruchstücken mit Ag-NP nachgewiesen. Die Ag-NP lagen in allen Fällen in die Matrix eingebunden vor. Obwohl es keine Hinweise auf einzelne freigesetzte Ag-NP gab, sind für eine ganzheitliche Risikoabschätzung weitere Untersuchungen an Verbrauchsprodukten, Vergleichsmessungen mit anderen Freisetzungsmethoden und allgemein Optimierungen in der Analytik von NP erforderlich.

1. Einleitung

1.1 Nanotechnologie: Chancen und Risiken

Die Nanotechnologie gilt als Zukunftstechnologie und das Interesse von Industrie und Wissenschaft hat in den letzten Jahrzehnten deutlich zugenommen. Der Einsatz von synthetisch hergestellten Nanomaterialien verspricht in verschiedenen Anwendungsbereichen verbesserte oder innovative Produkteigenschaften. Ein Nanometer (von griech. *nānos* = Zwerg) entspricht einem Milliardenstel Meter (10^{-9}) bzw. einem Millionstel Millimeter (10^{-6}). Das sehr hohe Oberflächen/Volumen-Verhältnis von Nanomaterialien führt zu einer erhöhten chemischen Reaktivität und veränderten physikalischen Eigenschaften. Hierbei werden u. a. optische, elektrische, magnetische, katalytische oder antimikrobielle Effekte ausgenutzt [Sepeur et al., 2008]. Die Bandbreite nanoskaliger Werkstoffe reicht von einzelnen Nanopartikeln, über Nanofasern bis hin zu Nanoschichten oder komplexen Nanostrukturen. In Bedarfsgegenständen werden verschiedene Nanomaterialien eingesetzt, darunter Metalloxide (z. B. Titandioxid), Metalle (z. B. Silber) und organische Stoffe (z. B. Kohlenstoff). Nanomaterialien finden vielfältige Anwendung u. a. in der Textilindustrie, Mikroelektronik, Medizin, Pharmazie, Farb- und Lackindustrie, in Kosmetika oder in der Lebensmittelbranche [Scherzberg & Wendorff, 2008]. Die Chancen der Nanotechnologie werden auch im Umweltschutz wie z. B. zur Grundwassersanierung, Abwasserreinigung, Trinkwasseraufbereitung, Luftreinhaltung und zur Rohstoff- und Energieeinsparung erforscht [Martens et al., 2010]. Nanotechnologie-basierte Verbrauchsprodukte werden durch das Woodrow Wilson Center („Project on Emerging Nanotechnologies“) in einer internationalen Datenbank erfasst, die auf Herstellerangaben beruht. Demnach waren im März 2011 insgesamt 1317 Nanoprodukte auf dem Markt, die von 587 Herstellern in 30 Ländern produziert wurden [WWC, 2011]. Im Lebenszyklus von Nanoprodukten ist ein Eintrag von Nanomaterialien wie z. B. Nanopartikeln (NP) in die Umwelt nicht ausgeschlossen. Beispielsweise kann dies bei NP-haltigen Textilien während des Gebrauchs durch mechanische Beanspruchung (Scheuerung, Abrieb) oder während des Waschprozesses erfolgen. Trotz des zunehmenden Einsatzes ist bislang jedoch nicht vollständig geklärt, welches Risiko synthetisch erzeugte Nanomaterialien in den verschiedenen Anwendungsbereichen für die Umwelt und den Menschen darstellen. Derzeit liegen noch keine umfassenden Studien über die Freisetzung von Nanomaterialien aus Produkten und ihr Verhalten in den verschiedenen Umweltkompartimenten (Wasser, Luft, Boden) vor [z. B. Kuhlbusch & Nickel, 2010; Gottschalk & Nowack, 2011].

1.2 Begriffsdefinition „Nanomaterial“ und gesetzliche Rahmenbedingungen

Die Begriffsdefinition „Nanomaterial“ ist gegenwärtig immer noch Gegenstand von Diskussionen. In der Vergangenheit fehlte es an einer einheitlichen, international gültigen Definition, was die Schaffung einer rechtlichen Basis zur Regulierung von Nanomaterialien und die Kommunikation zwischen Forschung, Industrie und Behörden erschwerte. In den meisten Definitionen werden Nanomaterialien mit folgenden Eigenschaften in Verbindung gebracht:

- im Größenbereich zwischen 1 und 100 nm
- in mindestens einer Dimension nanoskalig und
- dadurch neue Eigenschaften hervorrufend.

Am 18.10.2011 hat die EU-Kommission nach Verhandlungen seit 2009 eine Definition veröffentlicht, die ein Nanomaterial wie folgt beschreibt:

...„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“ [EU-Kommission, 2011].

Mit dieser Empfehlung hat die EU-Kommission versucht eine Definition vorzulegen, die auf alle Nanomaterialien betreffende EU-Rechtsvorschriften angewendet werden kann. Die Definition stützt sich auf wissenschaftliche Gutachten des SCENIHR (*Scientific Committee on Emerging and Newly-Identified Health Risks*) und JRC (*Joint Research Center*) [SCENIHR, 2010; JRC, 2010]. Die Anzahlkonzentration von 50 % kann jedoch auch auf Produkte zu treffen, in denen nicht gezielt Nanomaterialien für neuartige Eigenschaften eingesetzt wurden. Die Definition soll im Jahr 2014 unter Einbezug bis dahin neu gewonnener wissenschaftlicher und technologischer Erkenntnisse überprüft werden. Die ISO (International Organization for Standardization) unterteilt gemäß *ISO/TS 27687* Nanomaterialien in sogenannte *Nanoobjekte* und in *Nanostrukturierte Materialien* (Abb. 1). Demnach sind *Nanoobjekte* Materialien, die entweder in ein, zwei oder drei äußeren Dimensionen nanoskalig sind. Die entsprechenden Vertreter sind Nanoplättchen, Nanofasern und Nanopartikel. Bei Nanofasern wird weiter unterschieden zwischen Nanodrähten, Nanoröhrchen und Nanostäbchen. *Nanostrukturierte Materialien* besitzen hingegen eine innere, nanoskalige Struktur oder Oberfläche. Hierzu zählen beispielsweise Aggregate, Agglomerate, Nanokomposite und nanokristalline Materialien.

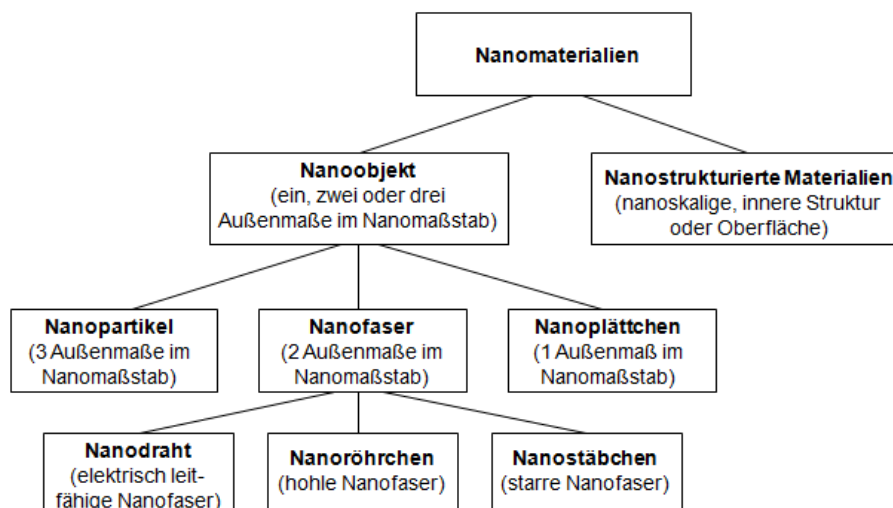


Abb. 1: Schema zur Definition von *Nanomaterialien* nach *ISO/TS 27687:2008*

Da für den Einsatz von Nanomaterialien bisher keine spezifischen Gesetze oder Verordnungen existieren, werden diese auf EU-Ebene derzeit durch verschiedene Rechtsinstrumente geregelt. Die seit 1. Juni 2007 gültige Chemikalienverordnung *REACH* (Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals) regelt den Umgang und das Inverkehrbringen von in der EU eingesetzten Chemikalien, unter welche prinzipiell auch Nanomaterialien fallen. Gemäß *REACH* sind alle Stoffe zu registrieren, die in einer Menge von mehr als eine Tonne pro Jahr produziert oder eingeführt werden. Für die Risikobeurteilung im Rahmen der Registrierung müssen die notwendigen physikalisch-chemischen, toxikologischen und ökotoxikologischen Informationen vorgelegt werden. Diese liegen jedoch für Nanomaterialien noch unzureichend vor. Als erstes europäisches Gesetz behandelt die *EG-Kosmetikverordnung 1223/2009* Nanomaterialien ausdrücklich als eigene Stoffgruppe. Demnach müssen ab dem 11. Juli 2013 Kosmetika mit Bestandteilen in Form von Nanomaterialien gekennzeichnet werden. Den Namen der Bestandteile muss dann das Wort „Nano“ in Klammern folgen. Die Verwendung von Nanomaterialien in kosmetischen Mitteln muss der EU-Kommission zukünftig gemeldet werden. Im November 2011 wurde zudem die Verordnung (EU) Nr. 1169/2011 (*Lebensmittelinformations-Verordnung*) im Amtsblatt der EU veröffentlicht, mit der ab dem 13. Dezember 2014 eine Kennzeichnungspflicht für die Verwendung von Nanomaterialien in Lebensmitteln eingeführt wird.

1.3 Einsatz von Silber-Nanopartikeln (Ag-NP)

Zu dem am häufigsten eingesetzten Nanomaterialien zählen Silber-Nanopartikel (Ag-NP). Im März 2011 verzeichnete das Woodrow Wilson Center 313 Verbrauchsprodukte mit nanoskaligem Silber, was etwa einem Viertel aller registrierten Produkte entspricht [WWC,

2011]. Textilien zählen zu einem der größten Anwendungsbereiche von Ag-NP. Für das Jahr 2010 wurde in Deutschland branchenübergreifend ein Ag-Verbrauch von rund 8.200 kg geschätzt, davon ca. 620 kg für Anwendungen in Textilien mit einem zunehmenden Trend bei nanotechnischen Anwendungen [Hund-Rinke et al., 2008]. Ag-NP werden hier z. B. in Socken, Wischtüchern, Funktionssportwäsche oder medizinischen Textilien aufgrund ihrer antibakteriellen und geruchshemmenden Eigenschaften eingesetzt [Beringer et al., 2007]. Weitere Anwendungsbereiche sind Hygiene-/Medizinprodukte (z. B. antibakterielle Sprays) und Oberflächenbeschichtungen verschiedener Bedarfsgegenstände (z. B. Küchen- oder Elektrogeräte, Lebensmittelverpackungen) [WWC, 2011].

Ag ist eines der toxischsten Metalle für Mikroorganismen und schon seit mehreren Jahrhunderten für seine desinfizierende Wirkung bekannt [Ratte, 1999]. Die antibakterielle Wirkung geht von gelösten Ag⁺-Ionen aus [Morones, 2005]. Noch nicht vollständig geklärt ist, ob die Toxizität bei Ag-NP allein auf die Ag⁺-Ionen zurückzuführen ist oder ob die Ag-NP selbst einen toxischen Effekt zeigen [Navarro et al., 2008].

Prinzipiell bestehen zwei Möglichkeiten Textilien mit Ag-NP auszurüsten: Entweder werden die Ag-NP während der Faserherstellung in die Faser integriert oder das Textil wird durch Anlagerung der Ag-NP an die Fasern bzw. durch das Aufbringen Ag-NP-haltiger Beschichtungen veredelt. In Som et al. (2009) werden mögliche Herstellungsverfahren und verschiedene Integrationsmodelle näher beschrieben. In dieser Arbeit wurden beidseitig mit Ag-NP beschichtete Textilien untersucht. Die Ag-NP wurden mit einem Sol-Gel-Binder an der Textiloberfläche fixiert.

1.4 Kenntnisstand zu Umweltrisiken von Ag-NP

Über die Mobilität und das Verhalten von Ag-NP in der Umwelt liegen noch keine gesicherten Kenntnisse vor. Es gibt erste Studien, die Hinweise liefern, dass aus Verbrauchsprodukten freigesetzte Ag-NP Auswirkungen auf Mikroorganismen in Gewässern [Fabrega et al., 2010] und in Kläranlagen auf die Nitrifikationsleistung im Belebtschlamm haben können [Burkhardt et al., 2010]. Hinsichtlich ökotoxikologischer Einflüsse von Ag-NP liegen bisher hauptsächlich in Vitro- und nur wenige in Vivo-Studien vor [z. B. Lee et al., 2007, Sung et al., 2009]. Eine Modellstudie von Blaser et al. (2008) befasst sich mit einer möglichen Freisetzung von Ag-NP aus Textilien und Plastikmaterialien in aquatische Systeme. Untersuchungen von Benn & Westerhoff (2008) und Geranio et al. (2009) mit Ag-NP-haltigen Textilien zeigten, dass während des Waschvorgangs sowohl Ag-Ionen als auch Ag-NP freigesetzt werden können. Über das Abwassersystem können Ag-NP in den Klärschlamm gelangen, der als Dünger auf landwirtschaftliche Felder aufgebracht wird [Blaser et al., 2008]. Über das Verhalten und mögliche Umweltauswirkungen von Ag-NP in Boden und Sediment liegen jedoch bisher nur

geringe Daten vor. Mit der Freisetzung von luftgetragenen Ag-NP aus Verbrauchsprodukten befassen sich Studien von *Hagendorfer et al. (2010)* und *Quadros et al. (2011)*.

Bislang ist jedoch nicht vollständig geklärt, welches Risiko Ag-NP in den verschiedenen Anwendungsbereichen und Kompartimenten für die Umwelt und den Menschen darstellen [*Wijnhoven et al., 2009*]. Der Begriff „Risiko“ bezeichnet allgemein die Wahrscheinlichkeit, dass eine Gefährdung für Menschen und andere Lebewesen eintritt. Dies hängt wiederum davon ab, in welchem Maße Menschen und andere Lebewesen einer Gefährdung (z. B. durch Ag-NP) unmittelbar ausgesetzt bzw. ihr gegenüber exponiert sind. Dieser Zusammenhang lässt sich auch wie folgt ausdrücken:

$$\text{Risiko} = \text{Exposition} \times \text{Gefährdung} \quad [\text{z. B. Kumar, 2006}]$$

Für eine ganzheitliche Beurteilung müssen mögliche Auswirkungen durch freigesetzte Ag-NP in den Umweltkompartimenten Wasser, Luft und Boden für alle Phasen des Produktlebenszyklus betrachtet werden [*Som et al., 2011, Gottschalk & Nowack, 2011*]. Der Lebenszyklus reicht von der Herstellung, über die Weiterverarbeitung und den Gebrauch bis zur Entsorgung bzw. Wiederverwertung der Produkte und schließt auch jeweils die damit verbundenen technischen Systeme ein (Abb. 2). Zu berücksichtigen sind mögliche Folgen für den Menschen und Ökosysteme. Beim Menschen kann die Aufnahme von Ag-NP grundsätzlich inhalativ [*Sung et al., 2009*], oral [*Kim et al., 2010*] oder dermal [*Larese et al., 2009*] erfolgen.

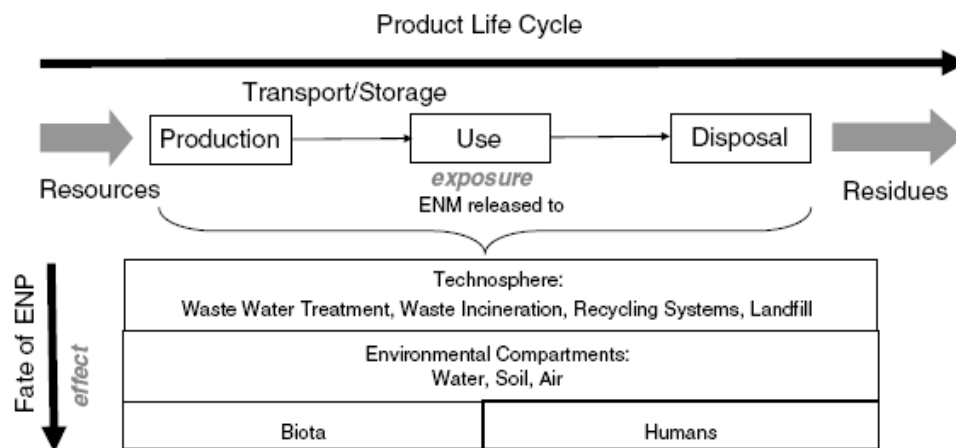


Abb. 2: Vereinfachte Darstellung des Lebenszyklus eines ‚Nanoproduktes‘. In allen Phasen sind Auswirkungen der freigesetzten Nanomaterialien auf technische Systeme, Umwelt, Organismen und die menschliche Gesundheit zu berücksichtigen [*Som et al., 2011*].

Derzeit untersucht das im Rahmen des BMBF geförderte Verbundforschungsprojekt „UMSICHT - Umweltgefährdung durch Silbrenanomaterialien: vom chemischen Partikel bis zum technischen Produkt“ die Umweltauswirkungen von Ag-NP [UMSICHT, 2012]. Das Vorhaben mit 16 Projektpartnern aus Forschung, Industrie und Behörden zielt auf die Erhebung grundlegender Daten zu Verhalten, Verbleib und Wirkung von Ag-NP in verschiedenen Umweltkompartimenten, um mögliche Umweltrisiken zu erfassen. Die beiden Schwerpunkte des Projekts sind sowohl Grundlagenforschung zu den Effekten von Ag-NP als auch praxisnahe Szenarien mit exemplarischen Nutzungsbedingungen für eine sichere Anwendung von Ag-NP.

In einem weiteren BMBF-geförderten Projekt „Nanosilberpartikel“ werden u. a. die Mechanismen der antimikrobiellen Wirksamkeit von Ag-NP und eine mögliche Resistenzbildung der Mikroorganismen untersucht [Nanosilberpartikel, 2012]. Speziell mit der Sicherheit beim Einsatz der Nanotechnologie im Textilbereich befasst sich das Verbundprojekt „Technotox“ [ITV Denkendorf, 2012]. Im bereits abgeschlossenen Forschungsprojekt „SiNaTex“ wurde eine Prüftechnologie entwickelt, um die Freisetzung luftgetragener NP aus Textilien zu erfassen [ITV Denkendorf, 2009]

1.5 Stand und Entwicklungen der Messtechnik

Voraussetzung für die Abschätzung des Expositionspotentials gegenüber synthetisch hergestellten Ag-NP ist deren analytische Erfassung. Aufgrund der hohen messtechnischen Anforderungen bei der Untersuchung von NP, besteht hier allgemein noch Forschungs- und Entwicklungsbedarf. Im Bereich Luft wird bei der Methodenentwicklung auf den Erfahrungen mit Feinstäuben und Ultrafeinstäuben aufgebaut. Wichtige Untersuchungsparameter sind die Partikelgrößenverteilung und die Partikelanzahlkonzentration. Gängige Methoden sind hier u. a. Geräte zur Größenklassifizierung (z. B. Scanning Mobility Particle Sizer, Fast Mobility Particle Sizer), Kondensationspartikelzähler oder optische Partikelzähler. Häufig verwendete Geräte zur Sammlung der NP sind elektrostatische Präzipitatoren. Für die eindeutige Identifizierung und Charakterisierung spezifischer NP gelten Untersuchungen mittels Trans-/Rasterelektronenmikroskopie (TEM/REM) in Verbindung mit röntgenspektroskopischen Methoden als Stand der Technik. Eine umfassende Übersicht zu Messmethoden für die Erfassung luftgetragener NP, die auch in dieser Arbeit verwendet wurden, geben *Kuhlbusch et al. (2011)*.

1.6 Motivation und Ziel der Arbeit

Wie im Kontext der skizzierten Diskussion um Risikoabschätzung und Expositionsszenarien von NP deutlich wurde, ist u. a. bisher wenig bekannt über die luftgetragene Fraktion von Ag-NP, die möglicherweise bei der mechanischen Beanspruchung von Textilien durch Abrieb freigesetzt wird. Unter Abrieb ist allgemein das Gewicht des abgescheuerten Faserstaubs einschließlich der an ihm anhaftenden Ausrüstungsbestandteile zu verstehen [Reumann, 2000].

Die Auch hinsichtlich der Messtechnik zur Erfassung und Charakterisierung luftgetragener NP besteht noch Forschungs- und Entwicklungsbedarf. In dieser Arbeit wurden am Bremer Umweltinstitut im Rahmen des UMSICHT-Projektes Abriebversuche an verschiedenen mit Ag-NP ausgerüsteten Modelltextilien durchgeführt, um Erkenntnisse über eine mögliche Freisetzung luftgetragener Ag-NP und Daten für eine erste Expositionsabschätzung zu gewinnen. Der erzeugte Abrieb aus Luft, Schweb- und Liegestaub wurde rasterelektronenmikroskopisch untersucht, um festzustellen, ob und in welchen Größenfraktionen Ag-NP zu finden sind. Im Vorfeld der Versuche erfolgten qualitätssichernde Referenzmessungen zur Überprüfung der geplanten Mess- und Auswertungsmethoden. Bei der Bewertung der Ergebnisse standen folgende Leitfragen im Vordergrund:

- Sind die eingesetzten Methoden zur Erfassung und Charakterisierung freigesetzter Ag-NP geeignet?
- Wird von den eingesetzten Textilien in signifikantem Maß Abrieb erzeugt?
- Sind Unterschiede bei verschiedenen Textilarten zu erkennen?
- Welche Aussagen lassen die Ergebnisse für eine Risikoabschätzung von Ag-NP zu?

2. Material und Methoden

2.1 Probenmaterial

Die Auswahl der Probenmaterialien, Versuchsaufbau und Messstrategie für die vorliegende Arbeit wurden aus früheren Arbeiten des Bremer Umweltinstituts übernommen [Sumowski *et al.*, 2011; BUI, 2011]. Da sie die Grundlage der hier durchgeführten Versuche bilden, werden sie im Folgenden beschrieben und ihre Anwendung für die vorliegende Arbeit skizziert.

In Tab. 1 sind die Probenmaterialien aufgeführt, die für die Untersuchung zur Freisetzung von Ag-NP bereitgestellt wurden:

Tab. 1: Probenmaterialien für Abriebversuche

kbA-Baumwolle (Hersteller aus USA)	Polyester (Fa. Lauffenmühle)
voll ausgerüstet, mit Binder (5 g/L iSys MTX) und AgPURE (nominal 250 ppm)	voll ausgerüstet, mit Binder (5 g/L iSys MTX) und AgPURE (nominal 250 ppm)
unausgerüstet	unausgerüstet
Blindbeschichtung, mit Binder (5 g/L iSys MTX)	Blindbeschichtung, mit Binder (5 g/L iSys MTX)
Blindbeschichtung, mit AgPURE (nominal 250 ppm)	Blindbeschichtung, mit AgPURE (nominal 250 ppm)

Als Ausgangsmaterialien wurden ein Baumwollgestrick bzw. ein Polyestergewebe (PES) gewählt. Beide Ausgangsmaterialien wurden vom Projektpartner Hohensteiner Institute e.V. (HI) bereitgestellt, wobei die Baumwolle von einem nicht näher benannten Hersteller aus den USA und das PES-Gewebe vom Projektpartner Lauffenmühle bezogen wurde. Beide Materialien wurden von HI auf gleiche Weise ausgerüstet, um einen direkten Vergleich zu ermöglichen. Die zur Ausrüstung eingesetzten Ag-NP (Herstellernamen AgPURE) wurden vom Projektpartner rent a scientist in Form einer kolloidalen Suspension zur Verfügung gestellt. Die Dispersion enthält laut Hersteller ca. 10 % an nanoskaligem Silber, von dem 99 % der Partikel einen Durchmesser < 20 nm besitzen [ras, 2012]. Die Zielkonzentration für die Modelltextilien war jeweils ~250 ppm AgPURE, wobei bedingt durch das Verfahren von einer nicht homogenen Verteilung auf der Oberfläche auszugehen ist. Der zur Fixierung auf der Textiloberfläche eingesetzte Binder iSys MTX (jeweils 5 g/L) wurde vom Projektpartner CHT R. Beitlich bezogen. Dabei handelt es sich um ein organisch-anorganisches Sol, das speziell für die Beschichtung von Textilien entwickelt wurde [Lutz *et al.*, 2009]. Nach Angaben des Herstellers besteht die Ausgangsmatrix des Binders aus Zirkonium und Silizium im Verhältnis von ca. 7:1 mit einem Anteil an organischen Resten. Die Elemente liegen nach Kondensierung auf dem Textil als Oxide in einem Film vor [CHT, 2012]. Die Beschichtung der Textilien erfolgte jeweils beidseitig mittels des Foulard-Verfahrens, bei dem die Stoffbahnen durch eine Applikationsflotte benetzt und zwischen Walzen abgepresst

werden [Conzelmann et al., 2012; Gries & Klopp, 2007]. Neben den voll ausgerüsteten Textilien wurden als Referenzmaterialien jeweils die reinen Textilien und die Blindbeschichtungen nur mit Binder bzw. AgPURE bereitgestellt. Die voll ausgerüsteten Baumwoll- und Polyesterproben und die Referenzmaterialien nur mit AgPURE wiesen im Vergleich zu den weißen Ausgangsmaterialien eine gelblich-bräunliche Färbung auf (vgl. Abb. 3-6).

Die verwendete Baumwolle stammt aus kontrolliert biologischem Anbau (kbA), da im Hinblick auf ökotoxikologische Untersuchungen im Rahmen des Projektverbundes Effekte durch mögliche Pestizidbelastungen oder Kontaminationen ausgeschlossen werden sollten. Vor der Ausrüstung wurde die kbA-Baumwolle am Bremer Umweltinstitut auf Pestizide und teilweise andere Rückstände wie Schwermetalle, Alkylphenole, Alkylphenoethoxylate, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, polychlorierte Naphthaline und Aldehyde inkl. Formaldehyd untersucht. Die Probe wies keine Auffälligkeiten für die untersuchten Parameter auf.



Abb.3: Baumwolle, unausgerüstet



Abb. 4: Baumwolle, voll ausgerüstet



Abb.5: Polyester, unausgerüstet



Abb. 6: Polyester, voll ausgerüstet

2.2 Abrieberzeugung und Prüfkammer

Für die Abriebuntersuchungen wurde ein Martindale-Prüfgerät (Martindale 2000 Abrasion-Tester, Fa. Karl Schröder KG) eingesetzt, welches von den HI für den Projektzeitraum zur Verfügung gestellt wurde. Das Martindale-Verfahren ist ein standardisiertes Verfahren, um die Scheuerbeständigkeit von Textilien zu bestimmen. Dabei wird das zu untersuchende Textil gemäß *DIN EN ISO 12947-1* bei einem vorgegebenen Arbeitsdruck gegen ein standardisiertes Wollgewebe gerieben. Die Führungsplatte des Geräts wird dabei durch 3 exzentrisch gelagerte Antriebsstifte so bewegt, dass das Textil in Form einer Lissajous-Figur abgerieben wird (Abb. 10) [Reumann, 2000]. Das hier verwendete stellt 4 Scheuertische bereit (Position 1-4).

Um klar zwischen dem zu untersuchenden Prozess und anderen Partikelquellen differenzieren zu können, müssen die Abriebversuche in einer partikelfreien Umgebung erfolgen [z. B. *Kuhlbusch et al., 2011*]. In vorangegangenen Arbeiten des Bremer Umweltinstituts wurde daher ein entsprechender Versuchsaufbau entwickelt. Dieser Versuchsaufbau besteht aus einer neuen Glasprüfkammer (ca. 165 Liter), welche die Betriebseinheit der Martindale einhaust (Abb. 7 + 8). Die Kammer ist mit einem Luftsystem ausgestattet. Durch eine Vortrocknung der angesaugten Raumluft mittels Kieselgelfiltration und einem vorgeschalteten Feinpartikelfilter konnten die Hintergrundkonzentrationen innerhalb der Kammer auf 0 Partikel pro Kubikzentimeter reduziert werden (nachgewiesen für einen Größenbereich von 20 nm bis 1 µm, siehe dazu Kapitel 2.3). Um von außerhalb in der Kammer arbeiten zu können, befinden sich im abnehmbaren Kammerdeckel Eingriffe aus Nitril-Handschuhen. In den Aufbau ist eine Kompressoreinheit integriert, um einen kontinuierlichen Fluss in der Zuluftleitung zu gewährleisten. Zur Regelung des Flusses wurde am Kammereingang ein Flowmeter angebracht. Die Abriebversuche wurden bei einem Kammerfluss von 5,9 L/min durchgeführt. Bei der Wahl der Flussrate wurden der Fluss der abnehmenden Geräte (3,3 L/min) und die Dichtigkeit ($71,6 \pm 1,0$ % während Versuch, $70,3 \pm 1,6$ % vor Versuch, Berechnung s. u.) berücksichtigt. Durch den leichten Überdruck in der Kammer wurde so das Eindringen von Partikeln verhindert.

Vor jedem Abriebversuch wurde die Dichtigkeit der Kammer überprüft. Dazu wurden alle Öffnungen der Kammer mit Parafilm abgedichtet und das Endvolumen nach einer bestimmten Testzeit auf dem Gaszähler abgelesen. Die Dichtigkeit vor dem Versuch berechnet sich wie folgt:

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

Um die Dichtigkeit während der Simulation zu überwachen, wurde nach dem Einschalten bzw. Ausschalten der Geräte ebenfalls der Gaszählerstand notiert. Die Dichtigkeit während des Abriebversuchs wurde wie folgt ermittelt:

$$\text{Dichtigkeit [\%]} = \frac{(\text{Vol}_{\text{End}}[\text{L}] - \text{Vol}_{\text{Start}}[\text{L}]) + (\text{Flow}_{\text{Geräte}}[\text{L} \cdot \text{min}^{-1}] \times \text{Testzeit}[\text{min}])}{\text{Flow}_{\text{Kammer}}[\text{L} \cdot \text{min}^{-1}] \times \text{Testzeit}[\text{min}]} \times 100$$

Für die Abriebversuche wurde die Martindale-Prüfmaschine im Scheuermodus betrieben. Für die Versuche wurde nur Position 1 des Martindale-Prüftisches genutzt. In Vorarbeiten des Projektes wurde hierfür die Betriebseinheit modifiziert. Um das Probenvolumen zu begrenzen, wurde ein möglichst dicht abschließender Metallring auf den unteren Probenhalter angebracht. Die Probenahme erfolgte direkt aus dem Metallring über eine Schlauchverbindung zum Kammerausgang (Abb. 8 + 9).

Zum Abdichten der Kammerkanten, an denen die Glaswände aneinander stoßen und der Eingriffe für die Handschuhe wurde Aluminium-Klebeband (Fa. Tesa) verwendet. Die Übergänge von Kammer zu Kammerdeckel wurden mit Tesa-Moll und in den Ecken mit Knetmasse abgedichtet. Für die Übergänge von Martindale und Kammer wurde ebenfalls Knetmasse und für die Schlauchverbindungen Parafilm (Fa. Bemis) benutzt.

Um kontinuierlich die Dichtigkeit überprüfen zu können, wurde an den Kammerausgang ein Gaszähler (Fa. Rombach) zur Erfassung der ausströmenden Luft angeschlossen. Die Zählung und Sammlung der freigesetzten Partikel erfolgte mit einem Ultrafine Particle Counter (UPC) und einem Nanometer Aerosol Sampler (NAS), die im nachfolgenden Abschnitt 2.3 detailliert beschrieben sind.

Die Durchführung der Abriebversuche in der vorliegenden Arbeit erfolgte für jedes Probenmaterial in Dreifachbestimmung. Abweichend von der Norm wurden in den Untersuchungen zwei Textilien gleicher Art gegeneinander gerieben. Für jeden Versuch wurden aus dem Textil zwei kreisförmige Proben mit einem Durchmesser von mindestens 140 mm und 38 mm ausgeschnitten. Die größere Textilprobe (Abriebfläche $\approx 76,7 \text{ cm}^2$) wurde mit dem Einspann- und Metallring über einer gewebten Filzunterlage in den Probenhaltereinsatz des Prüftisches eingespannt. Auf den Prüfstempel (Abriebfläche $\approx 8,6 \text{ cm}^2$) wurde die kleinere Textilprobe und dahinter ein Schaumstoffplättchen gelegt und mit dem Probenhalter-Einsatz fest verschraubt (Abb. 11). Beim Einspannen der Probe ist jeweils darauf zu achten, dass das textile Flächengebilde nicht verzogen wird. Um möglicherweise auf der Textiloberfläche vorhandene Fremdpartikel zu entfernen, wurden die Textilproben inklusive der oberen Probenhalterung vorher mit Stickstoff-Druckluft (Reinheit: 99,998 %) abgeblasen.

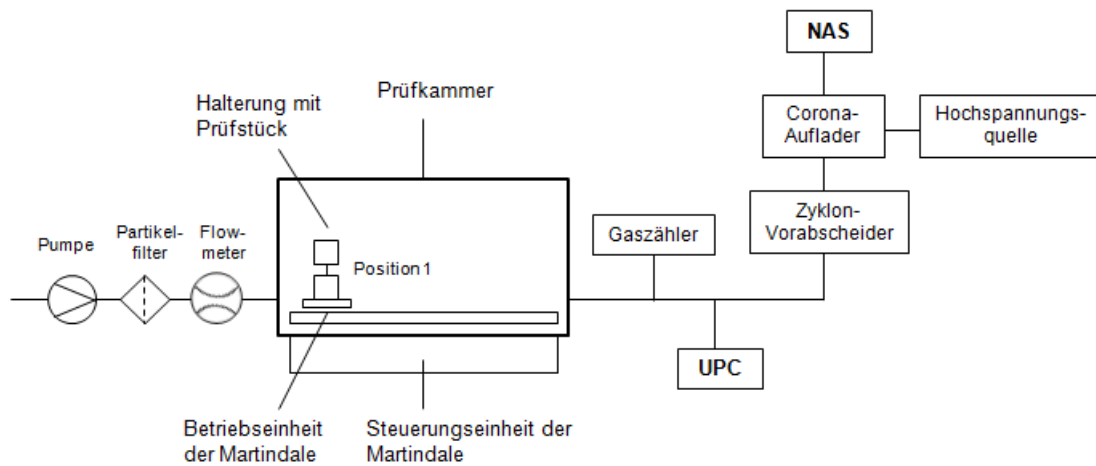


Abb. 7: Schema zum Versuchsaufbau. UPC = Ultrafine Particle Counter, NAS = Nanometer Aerosol Sampler

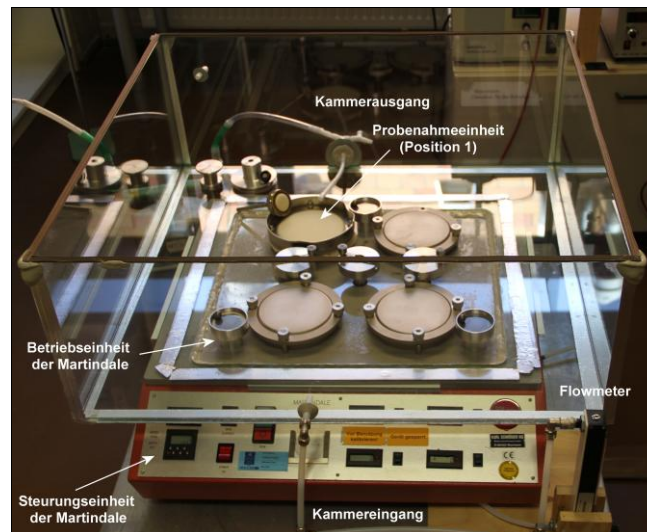


Abb. 8: Offene Prüfkammer mit Steuerungs- und Betriebseinheit der Martindale (Foto: Jörg Mertens)

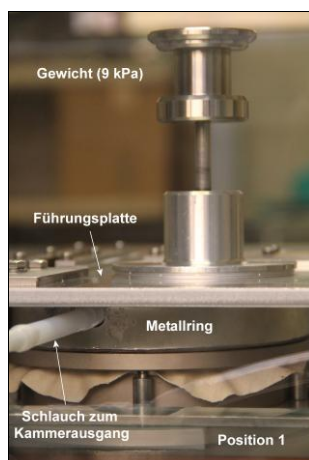


Abb. 9: Seitenansicht der Betriebseinheit Der Führungsplatte mit Prüfstempel (Foto: Jörg Mertens)

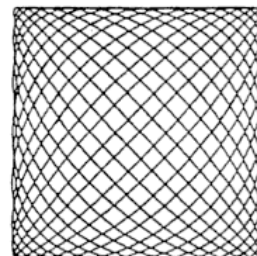


Abb. 10: Bewegungsablauf der Führungsplatte in Form einer Lissajous-Figur [Reumann, 2000]

Zur Vorbereitung des Abriebversuchs wurden alle Glasinnenwände, der Prüftisch und das Martindale-Zubehör innerhalb der Kammer mit einem feuchten Microfasertuch gesäubert und mit Präzisionswischtüchern (Kimwipes) nachgewischt. Nachdem Einbringen aller benötigten Martindale-Teile in der Kammer, wurde der Kammerdeckel aufgesetzt und abgedichtet. Die Spülzeit betrug danach mindestens 8 Stunden (über Nacht).

Nach der Messung des Kammerhintergrunds und Blindwerts (siehe dazu 2.3) wurde für den Abriebversuch mittels der in den Kammerdeckel eingebrachten Nitril-Handschuhe der Prüfstempel zusammen mit der Spindel auf die Abriebfläche gesetzt und mit drei Unterlegungen und der Halterung an der Führungsplatte befestigt. Auf die Spindel wurde ein Gewicht aufgesetzt, um einen Druck von 9 kPa zu erzeugen.

Zur Festlegung der Versuchszeit wurde im Vorfeld in Anlehnung an *DIN EN ISO 12947-1* der Grenzpunkt ermittelt, bei dem erste Fasern der Textilien reißen. Ein Reißen der Textilien ist zu verhindern, da dies zu einem drastischen Anstieg der Partikelzahlen und entsprechend zu einer Überlagerung der ultrafeinen Abriebpartikel führt. Zur Ermittlung des Grenzpunktes wurden die Proben in einem Vorversuch alle 100 Zyklen bei offener Kammer auf eine mögliche Zerstörung überprüft. Da Baumwolle (Gestrick) erfahrungsgemäß weniger reißfest ist als Polyester (Gewebe) wurde dieses Verfahren für alle Proben der Baumwolle dreifach und für die Polyester-Proben jeweils einfach durchgeführt. Entsprechend der Ergebnisse (siehe dazu Kapitel 3.2.1) wurde für die Abriebversuche eine Laufzeit der Martindale von 1.250 Zyklen (ca. 25 min.) gewählt.

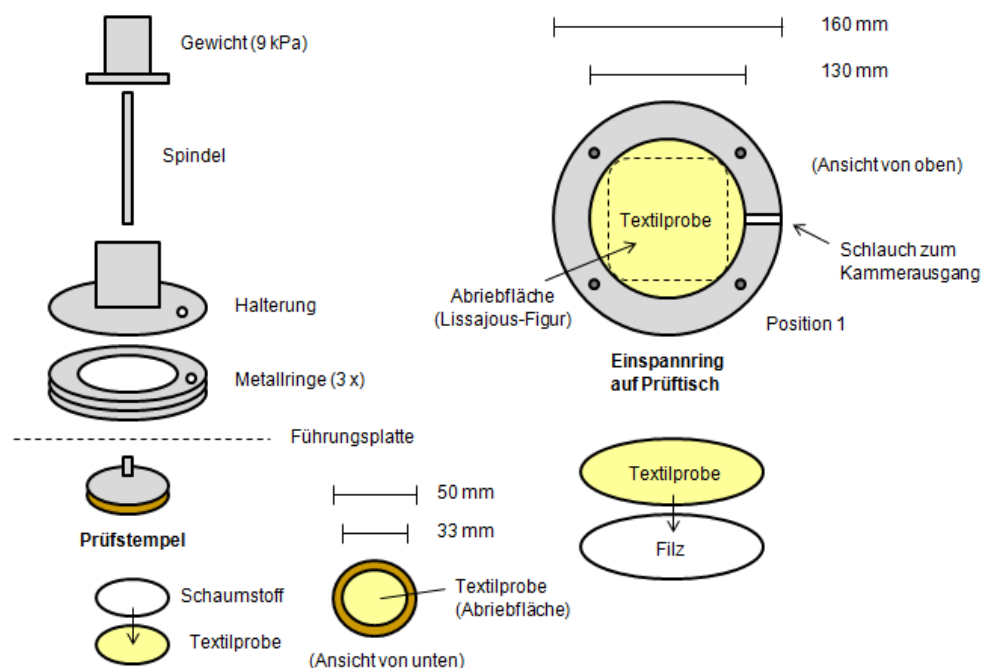


Abb. 11: Schema zur Betriebseinheit und Handhabung des Martindale-Prüfgeräts

2.3 Erfassung und Charakterisierung des Abriebs

Ultrafine Particle Counter (UPC)

Die Zählung der freigesetzten Partikel erfolgte mit einem P-Trak Ultrafine Particle Counter (Modell 8525, Fa. TSI), bei dem es sich um einen sog. Kondensationspartikelzähler (engl. Condensation Particle Counter, kurz CPC) handelt. Ein CPC ist ein Messgerät, mit dem die Anzahl an luftgetragenen Partikeln im Nanometer- bis Mikrometerbereich erfasst werden kann. In der Kammer des Geräts befinden sich ein beheizter Sättiger, eine gekühlte Kondensoreinheit und ein optischer Detektor. Beim Eintritt des Aerosols in die Kammer werden die ultrafeinen Partikel durch den übersättigten Dampf einer Arbeitsflüssigkeit (hier Isopropanol, $\geq 99,8\%$) aufkondensiert. Infolge des Kondensationswachstums kann die Anzahl der Partikel anhand der Streulichtsignale ermittelt werden, die vom optischen Detektor aufgezeichnet werden [Merkus, 2009]. Die Anzahl der gemessenen Partikel wird pro Volumeneinheit (P/cm^3) angegeben. Der Messbereich des verwendeten UPC umfasst laut Herstellerangaben ultrafeine Partikel von 20 nm bis 1 μm . Für den Volumenstrom, mit welchem das Aerosol über eine Schlauchverbindung in die Messkammer des UPC gelangt, wurden mittels eines Gaszählers 0,8 L/min ermittelt. Vor jeder Inbetriebnahme des Geräts wurde zur Kontrolle ein Nulltest mit einem Absolutfilter (HEPA) durchgeführt.

Zudem wurde vor jedem Abriebversuch zunächst der Kammerhintergrund gemessen, d. h. die Partikelanzahlkonzentration in der Kammer ohne Betrieb der Martindale. Darauf folgte eine Messung des Blindwertes beim Betrieb der Martindale ohne Textilprüfstück und Prüfstempel. Infolge der Bewegung der Handschuhe beim Einbau des Prüfstempels wurde ein Anstieg der Partikelzahlen beobachtet. Die Kammer wurde daher vor dem Abriebversuch mindestens 2 weitere Stunden gespült. Der UPC wurde beim Abriebversuch und Blindwert jeweils ca. 5 min. vor Start der Martindale angeschaltet. Nach Stopp der Martindale wurde solange weitergemessen bis die Partikelanzahlkonzentrationen wieder stabil bei 0 P/cm^3 lagen.

Die Gesamtanzahl der freigesetzten Partikel wurde jeweils für Kammerhintergrund, Blindwert und Abriebversuch wie folgt berechnet:

$$\left(\sum_i \left(\text{Messwert}_i \left[\frac{P}{cm^3} \right] \times \text{Messzeit} \Delta t_i [s] \right) \right) \times \text{Flow}_{\text{Kammer}} \left[\frac{1000 cm^3}{60s} \right]$$

Die Gesamtanzahl ergibt sich durch das Integral über den Konzentrationsverlauf. Da es sich um zeitdiskrete Messwerte handelt, kann statt des Integrals eine Summenbildung erfolgen. Das Messintervall beträgt in diesem Fall 1 Sekunde. Da ein dynamisches System vorliegt,

wird der Term mit dem Kammerfluss multipliziert. In diesem Fall betrug der Kammerfluss 5,9 L/min bzw. 98,33 cm³/s. Für die Berechnung der Gesamtpartikelzahlen in den Abriebversuchen wurde jeweils der Zeitraum ab Start der Martindale bis zum Sinken der Werte auf 0 P/cm³ nach Stopp der Martindale berücksichtigt. Für die Berechnung der Gesamtpartikelzahlen des Kammerhintergrunds und Blindwerts wurden die jeweils entsprechenden Versuchszeiten der Abriebversuche gewählt.

Nanometer Aerosol Sampler (NAS)

Zur Sammlung der freigesetzten Partikel wurde ein Nanometer Aerosol Sampler (NAS; Modell 3089, Fa. TSI) an die Prüfkammer angeschlossen (Abb. 12). Der NAS ist ein elektrostatischer Präzipitator, der speziell zur Abscheidung von Partikeln im Nanometerbereich entwickelt wurde. Am Aerosoleinlass des NAS wurde ein Corona-Auflader (Eigenbau von IUTA¹) angebracht, an den eine Hochspannungsquelle (Fa. FuG Elektronik) angeschlossen wurde. Das Verfahren beruht auf der unipolaren Aufladung der Partikel mit nachfolgender Abscheidung auf einem Sammelträger mithilfe eines elektrischen Feldes [Dixkens & Fissan, 1999]. Für die Versuche wurde am NAS ein Fluss von 2,5 L/min und eine Elektrodenspannung von -10 kV eingestellt. Die Hochspannungsquelle wurde bei einer Spannung von +4,5 kV betrieben. Die Einstellungen der Geräte wurden gemäß der Standardarbeitsanweisung SAA APM 7 des NanoCare-Projekts gewählt². Zur Sammlung wurden Silizium-Wafer (10 x 10 mm, Fa. Plano) mit Kupferklebeband auf der Elektrode des NAS aufgebracht. Für die nachfolgende rasterelektronenmikroskopische Untersuchung wurden die Sammelträger auf Aluminium-Stiftprobentellern (Fa. Plano) befestigt.

Zur Vorabscheidung von Partikeln > 1 µm wurde dem Corona-Auflader ein Zyklon (Fa. TSI) vorgeschaltet. Der Partikelsammelbereich des NAS und die Sammelträger wurden vor jedem Versuch mit Präzisionswischtüchern und einem Isopropanol/Wasser-Gemisch gereinigt. Der NAS und die Hochspannungsquelle wurden jeweils ca. 5 Minuten vor Start der Martindale zusammen mit dem UPC angeschaltet. Nach Stopp der Martindale wurde solange weitergesammelt bis die Partikelkonzentrationen wieder auf 0 P/cm³ sanken. Aufgrund der hohen Probenanzahl wurde für den Kammerhintergrund nur jeweils bei der 1. Messung ein Sammelträger beprobt. Für alle anderen Messungen wurde der Kammerhintergrund nur mittels UPC überprüft.

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

²SAA AMP 07: Vorgehensweise bei der Partikelprobenahme mit dem Nanometer Aerosol Sampler (TSI Model 3089) bzw. elektrostatischen Präzipitator (ESP); online verfügbar unter <http://www.nanopartikel.info/cms/lang/de/Projekte/NanoCare-Publikationen> (letzter Zugriff 29.06.12)

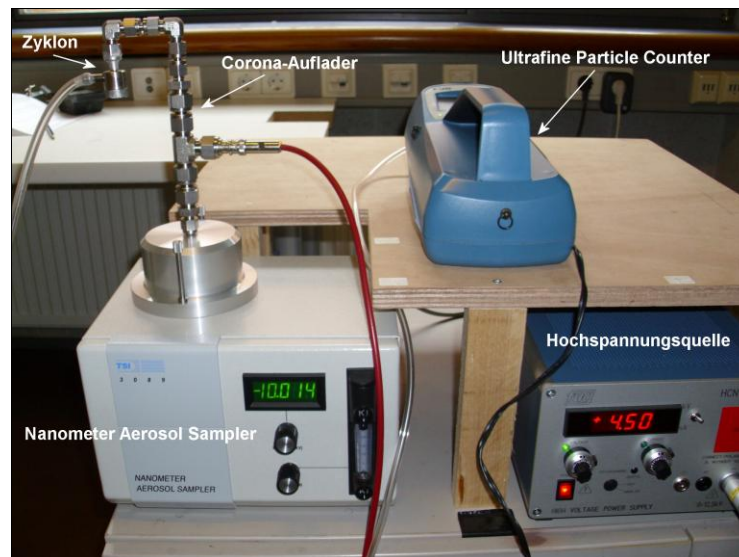


Abb. 12: Zähl- und Sammeleinheit des Versuchaufbaus

Rasterelektronenmikroskopie (REM)/EDX-Analyse

Die Untersuchung der Sammelträger erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) (engl. scanning electron microscopy, SEM). Prinzipiell besteht ein REM aus folgenden Hauptkomponenten: Strahlerzeuger, Linsensystem, Ablenkeinheit, Detektoren und Bildgebungssystem [z. B. Goldstein et al., 2003]. Im Strahlenerzeuger wird durch verschiedene Quellen (z. B. thermische Emission, Feldemission) ein energiereicher Primärelektronenstrahl erzeugt, der nach Bündelung mit Hilfe eines elektromagnetischen Linsensystems die Probenoberfläche punktwise abrastert. Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probe werden in dieser verschiedene physikalische Vorgänge ausgelöst, die von geeigneten Detektoren als Signal registriert und in ein Bild umgesetzt werden. Zu den wichtigsten Signalen zählen Sekundärelektronen (SE, engl. *secondary electrons*) mit einer Energie bis 50 eV und höherenergetische Rückstreuielektronen (BSE, engl. *back scattered electrons*). Voraussetzung für den ungehinderten Strahlengang der Elektronen ist ein Vakuum in der Probenkammer.

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Partikel wurde in Kopplung mit dem REM eine EDX-Analyse (engl.: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX oder EDS) durchgeführt. Durch den Beschuss des Objekts mit Elektronen einheitlicher Energie können Atome ionisiert werden. Entstandene Elektronenlücken werden mit Elektronen aus Atomschalen höherer Energie aufgefüllt. Die Energiedifferenz wird in Form von Röntgenquanten freigesetzt. Die emittierte Röntgenstrahlung ist charakteristisch für das jeweilige Element. Ein geeigneter Detektor registriert die Röntgenquanten und wandelt sie in

ein Signal um. Das Ergebnis der EDX-Untersuchung ist ein Spektrum, bei dem die Anzahl (Counts) der Signale (Röntgenquanten) in Abhängigkeit von der jeweiligen Energie angegeben wird. Die Nachweisgrenze liegt in der Regel bei etwa 0,1 Gewichts-% [Goldstein et al., 2003].

Die Sammelträger wurden an einem hochauflösenden REM des Typs Zeiss Gemini der Universität Bremen (FB Geowissenschaften) ausgewertet. Die Stiftprobenteller mit den Sammelträgern wurden direkt in das REM eingeschleust. Zur Übersichtsanalyse wurden zunächst 5 Bildfelder bei 5.000x Vergrößerung aufgenommen (SE-Detektor). Um die Ag-NP vor der Hintergrundmatrix erkennen zu können, wurde der BS-Detektor eingesetzt. Da schwere Elemente mehr Rückstreuелектronen erzeugen als leichte, entsteht ein stärkeres Signal. Bei schweren Elementen ist infolge ein deutlicher Materialkontrast sichtbar. Ausgewertet wurden jeweils 5 Bildfelder bei 10.000x und 10 Bildfelder bei 50.000x Vergrößerung (BS-/SE-Detektor). Die Abmessung der Abriebpartikel erfolgte bei 100.000x Vergrößerung im gleichen Bildfeld. Für jeden der abgemessenen Partikel wurde bei 100.000x Vergrößerung eine EDX-Analyse durchgeführt.

2.4 Überprüfung des Mess- und Sammelverfahrens (qualitätssichernde Referenzmessungen)

Um die in Vorarbeiten entwickelte Messtechnik vor den eigentlichen Abriebversuchen einer Überprüfung zu unterziehen, wurden am Fraunhofer WKI³ in Braunschweig qualitätssichernde Referenzmessungen durchgeführt. Eine Zusammenarbeit zwischen dem Fraunhofer WKI und dem Bremer Umweltinstitut wurde bereits im Kontext des 1. Clustertreffens der BMBF-Fördermaßnahmen NanoCare und NanoNature im Mai 2011 in Frankfurt a. M. vereinbart. Die Durchführung und Auswertung der Referenzmessungen erfolgte im Rahmen dieser Masterarbeit.

Für die Messungen wurde in einer Prüfkammer (1.000 L) ein Aerosol mit einer definierten Konzentration an Titandioxid-Nanopartikeln (TiO₂-NP) (Fa. Sigma-Aldrich, Primärpartikelgröße ~21 nm) erzeugt. Der Kammerfluss betrug 16,66 L/min. Als Referenzmaterial wurden TiO₂-NP ausgewählt, da die Generierung eines stabilen Aerosols für Ag-NP noch nicht etabliert war und TiO₂ unter dem REM einen ähnlich guten Kontrast im Rückstreumodus (BS-Detektor) aufweist. Entsprechend der geplanten Messstrategie für die Abriebprüfungen wurden der Nanometer Aerosol Sampler (NAS) und der Ultrafine Particle Counter (UPC) an die Kammer angeschlossen (Abb. 13).

³Fraunhofer-Institut für Holzforschung – Wilhelm-Klauditz-Institut, Braunschweig (Materialanalytik und Innenlufttraumchemie)

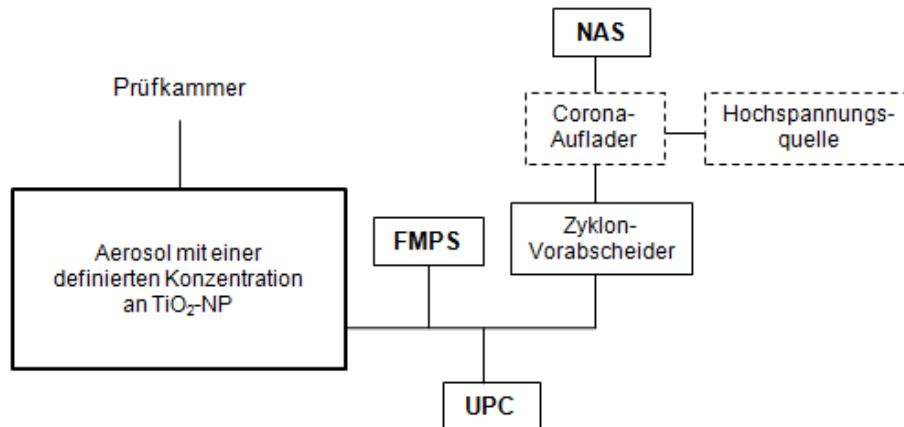


Abb. 13: Schema des Versuchsaufbaus zur Überprüfung des Sammel- und Messverfahrens.
 FMPS: Fast Mobility Particle Sizer (WKI), UPC: Ultrafine Particle Counter

Die Aerosolkonzentration in der Kammer wurde parallel mit einem Fast Mobility Particle Sizer (FMPS, Modell 3091; Fa. TSI) des WKI überwacht, der Aerosolpartikel im Größenbereich von 5,6 bis 560 nm mit einer Auflösung von 16 Kanälen erfassen kann. Der Gerätefluss des FMPS betrug 12 L/min.

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

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

3. Ergebnisse

Nachfolgend sind die Ergebnisse der qualitätssichernden Referenzmessungen, der Untersuchungen zur Partikelfreisetzung in Abriebversuchen und der Analyse des Abriebs unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) beschrieben.

3.1 Überprüfung des Mess- und Sammelverfahrens (qualitätssichernde Referenzmessungen)

3.1.1 Abscheideeffizienz und Partikelgrößenverteilung mittels REM-Analyse

Die Abscheideeffizienz und Partikelgrößenverteilung wurden bestimmt wie in Kapitel 2.4 beschrieben. In Abb. 14 und 19 sind die Partikelgrößenverteilungen für die verschiedenen Messungen bei niedriger und hoher TiO_2 -Konzentration dargestellt. Dazu wurden Länge und Breite der gesammelten Partikel bestimmt und hieraus die durchschnittlichen Partikelgrößen ermittelt. Die Längen/Breiten-Verhältnisse sind zur Vollständigkeit in Anhang 1a + b aufgeführt. Zwar waren unter dem REM auch Einzelpartikel zu erkennen, jedoch wurden mit der Auswertungsmethode fast ausschließlich Agglomerate nachgewiesen (vgl. Abb. 24b). Ergänzend zu den Ergebnissen der Partikelgrößenverteilung sind in Abb. 15-18 und 20-23 die zugehörigen Übersichtsbilder (REM-Aufnahmen bei 5.000x Vergrößerung dargestellt).

Die Auswertung der Versuche an der Prüfkammer des Fraunhofer WKI zeigen für die niedrige TiO_2 -Konzentration, dass beim Einsatz des Corona-Aufladers die Gesamtpartikelzahlen ca. 2mal so hoch liegen wie beim entsprechenden Versuch ohne Auflader. Ohne Einsatz des Aufladers ist eine Tendenz zu größeren Partikeldurchmessern festzustellen. Der Anstieg der Gesamtpartikelzahlen mit zunehmender Messzeit verläuft unterproportional (vgl. Abb. 16-18). Die ermittelten durchschnittlichen Partikelgrößen umfassen bei niedriger Konzentration 50 nm bis 700 nm. Durchschnittliche Partikelgrößen von 200-300 nm sind für die Versuche mit Auflader am häufigsten vertreten.

Vergleicht man die Ergebnisse der Versuche mit und ohne Auflader bei 15 min. Messzeit und hoher TiO_2 -Konzentration, so beträgt das Verhältnis der Gesamtpartikelzahlen ebenfalls ca. 2:1, wenn die 2. und 3. Messung mit Auflader berücksichtigt werden. Für die 1. Messung trifft dies bei gleich gewählten Parametern nicht zu. Hier wurden ähnlich niedrige Gesamtpartikelzahlen ermittelt wie beim Versuch ohne Auflader, was auf Aerosolschwankungen nach Umstellung von der niedrigen auf die hohe Konzentration zurückzuführen ist (siehe dazu 3.1.3, Abb. 26). Auch hier ist ohne Auflader eine Tendenz zu größeren Partikeln zu erkennen (vgl. Abb. 19). Die 2. und 3. Messung zeigen im Vergleich eine breite Streuung bei der Größenverteilung, jedoch eine gute Reproduzierbarkeit bezüglich der Gesamtpartikelzahlen. Die durchschnittlichen Partikelgrößen reichen bei der hohen Konzentration von 50 nm bis 900 nm. Die Größenklasse 100-200 nm ist für alle Messungen mit hoher Konzentration am häufigsten vertreten. Mit Ausnahme der 1. Messung liegen die Gesamt-

partikelzahlen der Versuche bei 15 min. Messzeit und hoher Konzentration ca. 3mal so hoch wie bei den vergleichbaren Versuchen mit niedriger Konzentration.

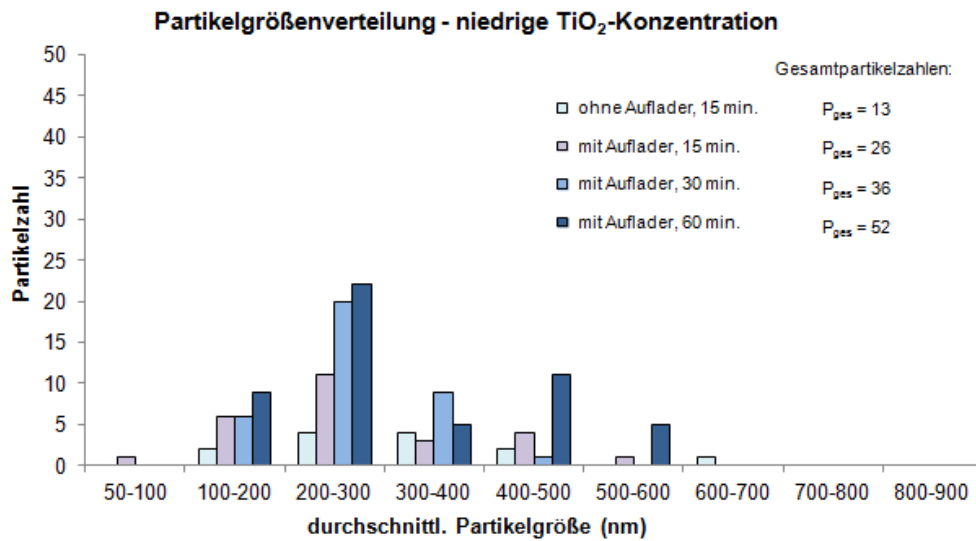


Abb. 14: Größenverteilung der TiO₂-Partikel bei niedriger Konzentration. Untersucht wurden die Abscheideeffizienz und die Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit von Messaufbau und Messzeit. Rechts dargestellt sind die jeweils zugehörigen Gesamtpartikelzahlen. Für jede Probe wurden jeweils 6 Bildfelder ausgewertet.

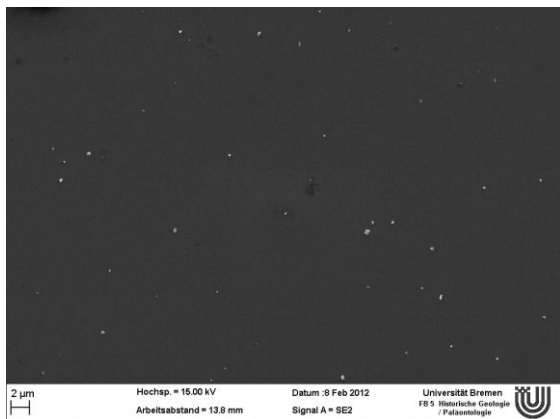


Abb. 15: niedrige TiO₂-Konzentration, ohne Auflader, 15 min. Messzeit (REM-Übersichtsbild, 5.000x)

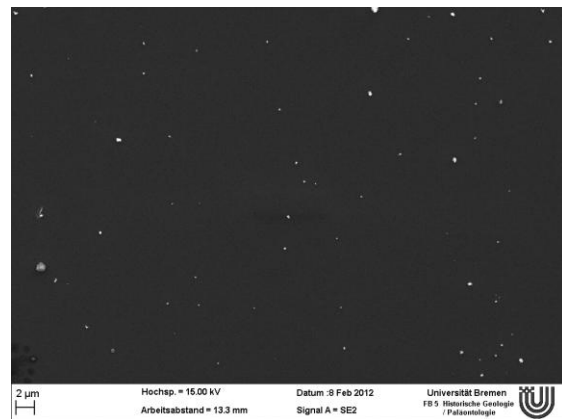


Abb. 16: niedrige TiO₂-Konzentration, mit Auflader, 15 min. Messzeit (REM-Übersichtsbild, 5.000x)

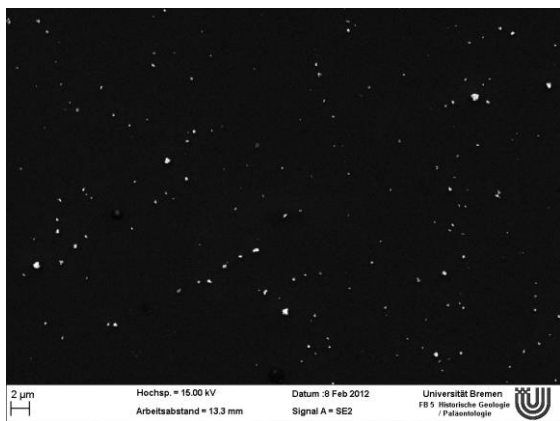


Abb. 17: niedrige TiO₂-Konzentration, mit Auflader, 30 min. Messzeit (REM-Übersichtsbild, 5.000x)

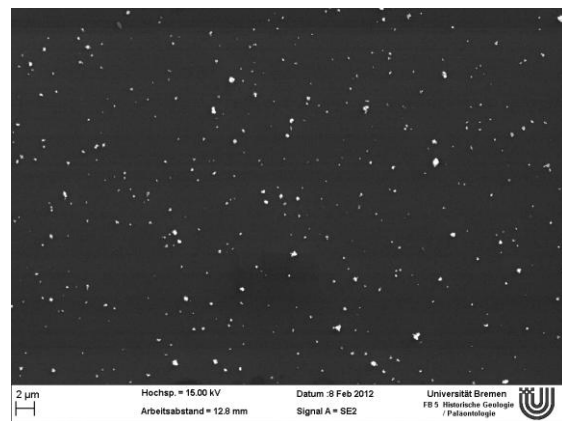


Abb. 18: niedrige TiO₂-Konzentration, mit Auflader, 60 min. Messzeit (REM-Übersichtsbild, 5.000x)

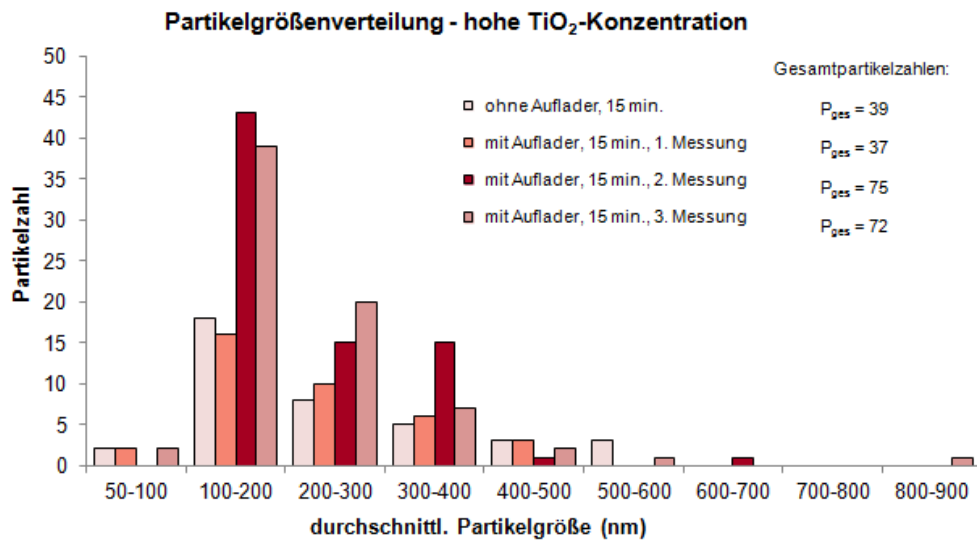


Abb. 19: Größenverteilung der TiO₂-Partikel bei hoher Konzentration. Untersucht wurden die Abscheideeffizienz und Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit vom Messaufbau und die Reproduzierbarkeit der Messungen. Rechts dargestellt sind die jeweils zugehörigen Gesamtpartikelzahlen. Für jede Probe wurden jeweils 6 Bildfelder ausgewertet.

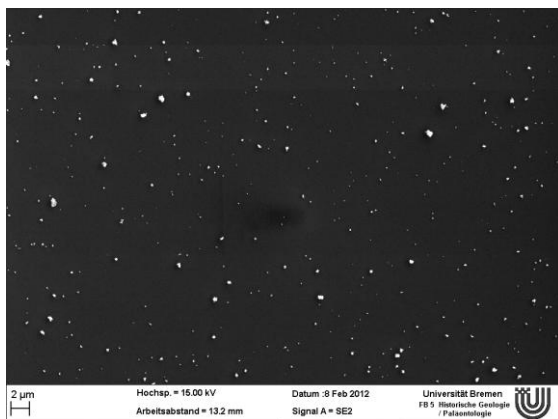


Abb. 20: hohe TiO₂-Konzentration, ohne Auflader, 15 min. Messzeit (REM-Übersichtsbild, 5.000x)

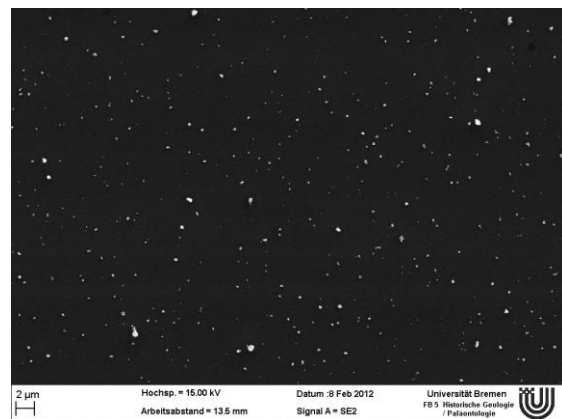


Abb. 21: hohe TiO₂-Konzentration, mit Auflader, 15. min. Messzeit, 1. Messung (REM-Übersichtsbild, 5.000x)

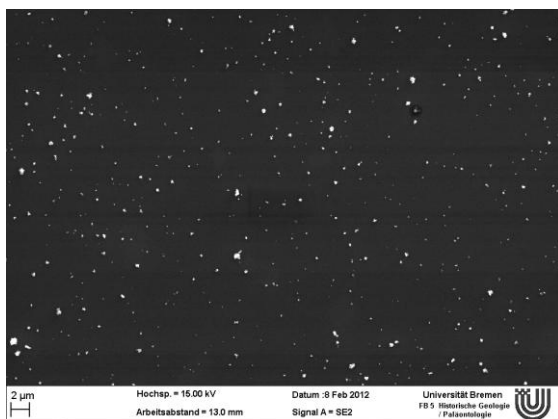


Abb. 22: hohe TiO₂-Konzentration, mit Auflader, 15 min. Messzeit, 2. Messung (REM-Übersichtsbild, 5.000x)

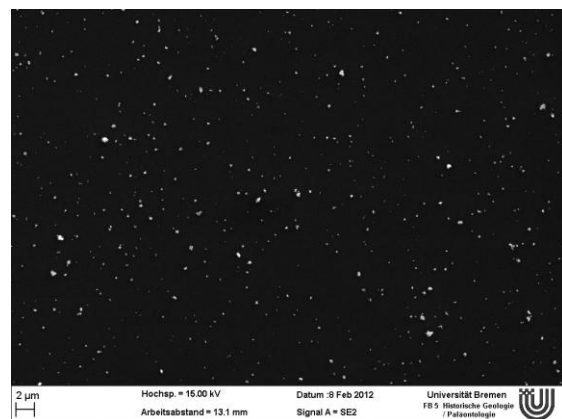


Abb. 23: hohe TiO₂-Konzentration, mit Auflader, 15 min. Messzeit, 3. Messung (REM-Übersichtsbild, 5.000x)

3.1.2 EDX-Analyse

Mittels EDX-Analyse wurden durchgehend Silizium, Kohlenstoff, Sauerstoff und Titan nachgewiesen. Titan und Sauerstoff können eindeutig Titandioxid und das Silizium-Signal dem Silizium-Sammelträger zugeordnet werden. Die Herkunft des Kohlenstoffs ist unbekannt. In Abb. 24a ist beispielhaft ein TiO_2 -Agglomerat bei 100.000x Vergrößerung mit zugehörigem EDX-Spektrum dargestellt. Abb. 24b zeigt die Abmessung der Primärpartikel. Der Durchmesser der Primärpartikel betrug im Durchschnitt 24,9 nm und liegt damit nur geringfügig über der Herstellerangabe von ~21 nm (Fa. Sigma-Aldrich).

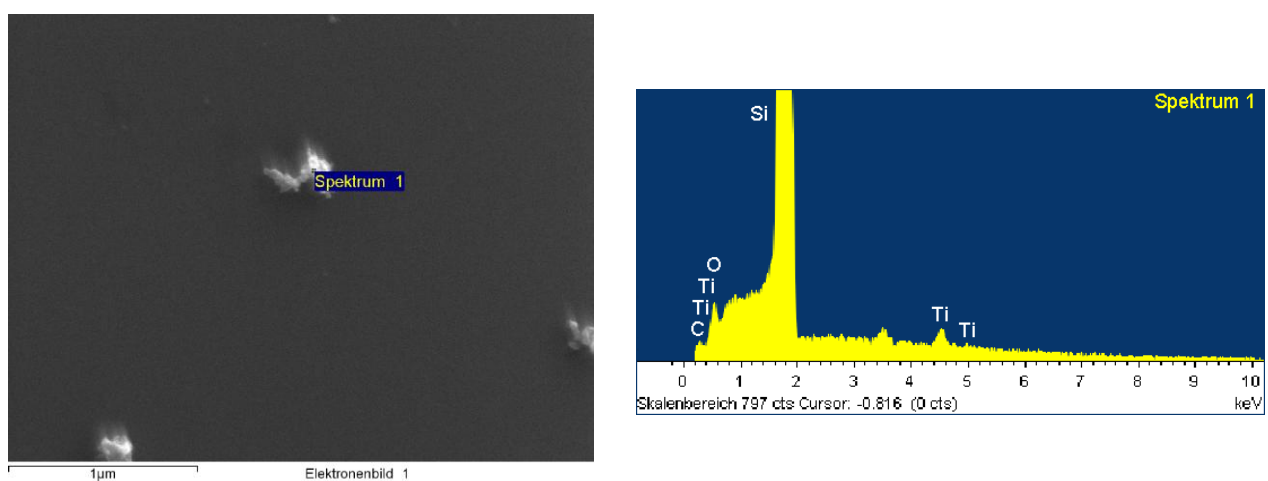


Abb. 24a: EDX-Spektrum eines Agglomerats, das eindeutig TiO_2 zugeordnet werden kann



Abb. 24b: Abmessung der Primärpartikel eines TiO_2 -Agglomerats (REM-Aufnahme, 100.000x). In den gekennzeichneten Bereichen sind Einzelpartikel erkennbar – niedrige Konzentration, mit Auflader, 60 min. Messzeit

3.1.3 Partikelanzahlkonzentrationen (UPC und FMPS)

Abb. 25 und 26 zeigen im Vergleich für je einen Versuch bei niedriger (ca. 2.000-3.000 P/cm³) und hoher TiO₂-Konzentration (ca. 10.000 P/cm³) die mit dem FMPS und UPC aufgezeichneten Partikelanzahlkonzentrationen. Die Kurvenverläufe stimmen in beiden Fällen gut überein. Die mit dem FMPS gemessenen Partikelkonzentrationen liegen sowohl für die niedrige als auch für die hohe Konzentration etwa um den Faktor 1,2 höher. Bei der 1. Messung mit Auflader und 15 min. Messzeit (Abb. 26) pendelte sich erst nach ca. 8 min. eine Partikelanzahlkonzentration von ca. 10.000 P/cm³ ein, was durch den Wechsel von der niedrigen auf die hohe TiO₂-Konzentration bedingt war.

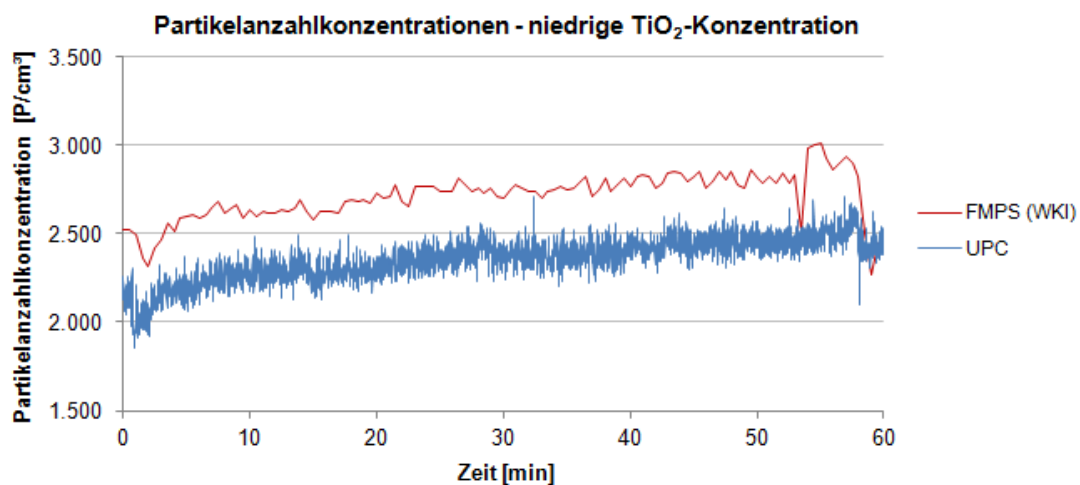


Abb. 25: Vergleich der Partikelanzahlkonzentrationen zwischen Ultrafine Particle Counter (UPC) und Fast Mobility Particle Sizer (FMPS) – Messung bei niedriger Konzentration, mit Auflader, 60 min. Messzeit

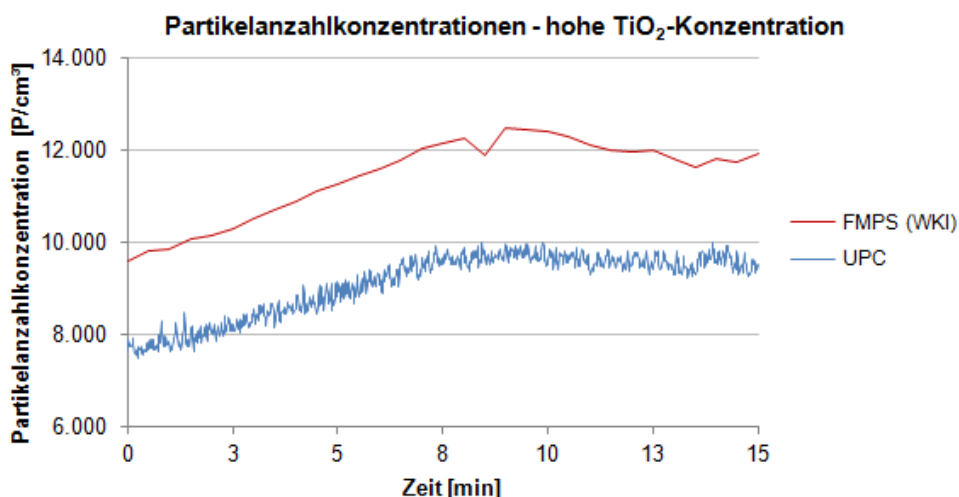


Abb. 26: Vergleich der Partikelanzahlkonzentrationen zwischen Ultrafine Particle Counter (UPC) und Fast Mobility Particle Sizer (FMPS) – 1. Messung bei hoher Konzentration, mit Auflader, 15 min. Messzeit

3.2 Abriebversuche: Freisetzung von ultrafeinen Partikeln

3.2.1 Voruntersuchungen – Reißverhalten

Sowohl bei der voll ausgerüsteten Baumwolle als auch bei der zugehörigen Blindbeschichtung nur mit Binder waren bereits nach 1.500 bis 2.100 Zyklen erste Zerstörungserscheinungen am Textil des Prüfstempels zu erkennen, die in allen Fällen vom Rand ausgingen (vgl. Tab. 2). Bei den gleichen Proben war mit zunehmender Versuchszeit eine Tendenz zur Faltenbildung auf dem unteren Probenhalter zu beobachten. Alle übrigen Referenzmaterialien der Baumwolle und alle Polyester-Proben überstanden hingegen 5.000 Zyklen ohne sichtbare Zerstörung, daher wurde der Versuch an diesem Punkt beendet. Um ein vorzeitiges Reißen der Textilien während der Abriebversuche zu verhindern, wurde daher für alle Proben 1.250 Zyklen (25 min.) als Laufzeit der Martindale gewählt.

Tab. 2: Reißverhalten der Prüftextilien

Probe	Versuch	Anzahl Zyklen	Beobachtungen
Baumwolle, rein	1.	5.000	keine Zerstörung sichtbar
	2.	5.000	
	3.	5.000	
Baumwolle, voll ausgerüstet	1.	1.500	beginnende Zerstörung am Prüfstempel, teilweise Faltenbildung auf unterem Probenhalter
	2.	1.700	
	3.	1.900	
Baumwolle, nur Binder	1.	1.800	beginnende Zerstörung am Prüfstempel, teilweise Faltenbildung auf unterem Probenhalter
	2.	2.100	
	3.	1.500	
Baumwolle, nur AgPURE	1.	5.000	keine Zerstörung sichtbar
	2.	5.000	
	3.	5.000	
Polyester, rein	1.	5.000	keine Zerstörung sichtbar
Polyester, voll ausgerüstet	1.	5.000	
Polyester, nur Binder	1.	5.000	
Polyester, nur AgPURE	1.	5.000	

3.2.2 Durchführung der Abriebversuche – Verlauf der Partikelanzahlkonzentrationen

Die für den Kammerhintergrund, Blindwert und Abrieb gemessenen Partikelanzahlkonzentrationen sind in Abb. 28-29 exemplarisch an einer Messung der voll ausgerüsteten Baumwolle bzw. des voll ausgerüsteten Polyesters dargestellt. Die übrigen 22 Diagramme zu den Partikelkonzentrationen der Abriebversuche sind in Anhang 2a + b abgebildet.

Der Kammerhintergrund lag für alle Messungen bei 0-1 P/cm³. Für die Blindwerte wurden durchgehend Werte von 0-2 P/cm³ gemessen.

Für die Baumwollproben ergab sich kein einheitliches Bild bezüglich der Freisetzung von ultrafeinen Partikeln im Abriebversuch. In Tab. 3 sind die wichtigsten Merkmale der einzelnen Konzentrationsverläufe zusammengefasst.

Tab. 3: Merkmale der Konzentrationsverläufe für alle Einzelmessungen der Baumwoll-Proben. C_{max} bezeichnet jeweils die maximal gemessene Partikelkonzentration über die gesamte Versuchszeit

Probe, Baumwolle		Zeitpunkt des Anstiegs nach Start der Martindale	Zeitraum bis zum Abfall der Werte	C_{max} (P/cm ³)	Schwankungsbereiche vor Stopp der Martindale (P/cm ³)	Anmerkungen
rein	1. Messung	kein deutlicher Anstieg	-	7	0-2	C_{max} bei Start
	2. Messung	kein deutlicher Anstieg	-	13	0-2	
	3. Messung	kein deutlicher Anstieg	-	5	0-2	
voll ausgerüstet	1. Messung	ca. 10 min.	ca. 3,5 min.	162	20-60	steiler Anstieg, kontinuierlicher Abfall
	2. Messung	ca. 7 min.	ca. 3 min.	197	15-50	
	3. Messung	ca. 1,5 min.	ca. 3 min.	319	20-50	
nur Binder	1. Messung	kein deutlicher Anstieg	-	6	0-4	C_{max} bei Start
	2. Messung	ab Start	ca. 3 min.	169	5-20	steiler Anstieg, kontinuierlicher Abfall
	3. Messung	ca. 17 min.	ca. 4 min.	162	50-90	
nur AgPURE	1. Messung	ca. 22,5 min.	Anstieg bis zum Stopp	59	< 60	steiler Anstieg, Abfall mit Stopp der Martindale
	2. Messung	ca. 12,5 min	ca. 4 min.	123	15-60	steiler Anstieg, kontinuierlicher Abfall
	3. Messung	ca. 10 min.	ca. 3 min.	249	10-160	steiler Anstieg, flacher Abfall, Faltenbildung

Die reine Baumwolle zeigte bei allen Messungen eine geringe Freisetzung von ultrafeinen Partikeln mit einheitlichen Partikelanzahlkonzentrationen. Lediglich beim Start der Martindale stiegen die Konzentrationen auf 5-13 P/cm³ an, danach bewegten sie sich bis zum Versuchsende im Bereich des Blindwerts. Für alle weiteren Baumwollproben ergab sich eine erkennbare Freisetzung von ultrafeinen Partikeln. Mit Ausnahme der 1. Messung der blindbeschichteten Baumwolle (nur Binder) waren hierbei steile Anstiege in den Konzentrationen zu beobachten, die jedoch zu unterschiedlichen Zeitpunkten im Versuchsverlauf nach Anschalten der Martindale auftraten. Beispielsweise stiegen die Konzentrationen bei der 2. Messung der blindbeschichteten Probe (nur Binder) bereits beim Start der Martindale an, bei der 1. Messung der Referenzprobe nur mit AgPURE hingegen erst nach ca. 22,5 min. Der Abfall der Konzentrationswerte erfolgte insgesamt sehr einheitlich nach ca. 3-4 min.

Die 1. und 2. Messung der voll ausgerüsteten Baumwolle zeigten ein ähnliches Abriebverhalten mit Maximalwerten von 162 bzw. 197 P/cm³. Die maximale Konzentration der 3. Messung lag hingegen im Vergleich dazu mit 319 P/cm³ deutlich höher. Bei der 2. und

3. Messung der Blindbeschichtung nur mit Binder stimmen die Maximalwerte gut überein, bei der 1. Messung war hingegen kein deutlicher Konzentrationsanstieg festzustellen. Größere Abweichungen zwischen den Einzelmessungen zeigte das Referenzmaterial nur mit AgPURE. Die Maximalwerte reichen hier von 59 bis 249 P/cm³. Angemerkt sei, dass bei der 3. Messung (höchster Maximalwert) nach dem Versuch deutliche Falten auf dem unteren Probenhalter zu beobachten waren. Im Gegensatz zu den übrigen Proben mit einem Konzentrationsanstieg sanken die Werte hier nicht kontinuierlich zum Versuchsende hin, sondern fielen wesentlich flacher ab mit einem weiten Schwankungsbereich. Bei der 1. Messung der Baumwolle nur mit AgPURE stiegen die Konzentrationen bis zum Stopp der Martindale.

Im Vergleich zur Baumwolle zeigten die PES-Proben während des Abriebs insgesamt keine signifikante Partikelfreisetzung. Die Werte bewegten sich im Bereich des Blindwertes. Bei der überwiegenden Anzahl der Messungen waren lediglich einzelne höhere Werte von 2-11 P/cm³ beim Anschalten der Martindale zu beobachten. Der Konzentrationsverlauf ist hier vergleichbar mit dem Abrieb der reinen Baumwolle.

Beim voll ausgerüsteten PES war nach Versuchsende bei allen 3 Messungen eine deutliche gräuliche Verfärbung auf der Abriebfläche des Prüfstempels zu beobachten (Abb. 27). Die zugehörige Referenzprobe nur mit AgPURE wies ebenfalls nach allen Versuchen eine gräuliche Verfärbung auf der Abriebfläche des Prüfstempels auf, jedoch deutlich schwächer ausgeprägt. Bei den gleichen Proben war auf der Abriebfläche des unteren Probenhalters eine deutliche Aufhellung gegenüber dem nicht abgeriebenen Textilrand (gelblich-bräunlicher Farbton) zu erkennen. Letztere Beobachtung traf auch für alle Abriebversuche der voll ausgerüsteten Baumwolle und der Baumwolle nur mit AgPURE zu. Die Aufhellung war hier weniger deutlich als beim PES und die Abriebfläche des Prüfstempels wies lediglich eine Aufhellung gegenüber dem Textilrand, jedoch keine Verfärbung auf.

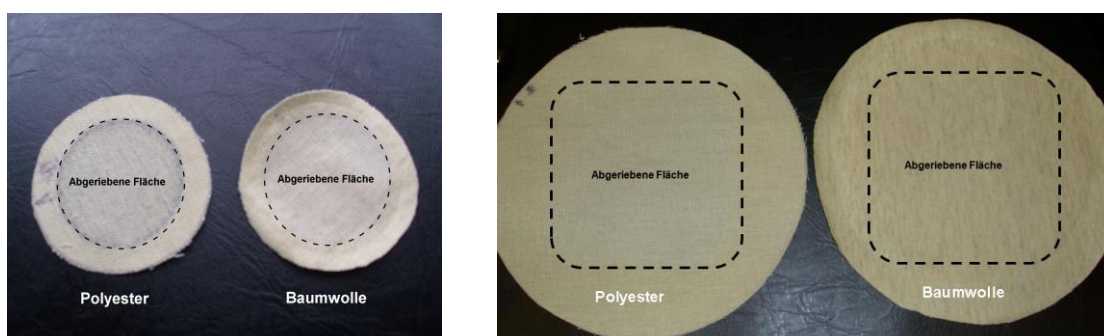


Abb. 27: Voll ausgerüstete Prüftextilien nach dem Abriebversuch. *Links:* Bei der Prüfstempel-Probe des PES ist eine gräuliche Verfärbung der Abriebfläche zu erkennen. Bei der Baumwolle ist eine deutliche Aufhellung auf der Abriebfläche sichtbar. *Rechts:* Auf der Abriebfläche des unteren Probenhalters ist bei der gleichen PES-Probe eine Aufhellung gegenüber dem Textilrand feststellbar. Bei der entsprechenden Probe der Baumwolle fällt der Farbunterschied im Vergleich weniger deutlich auf.

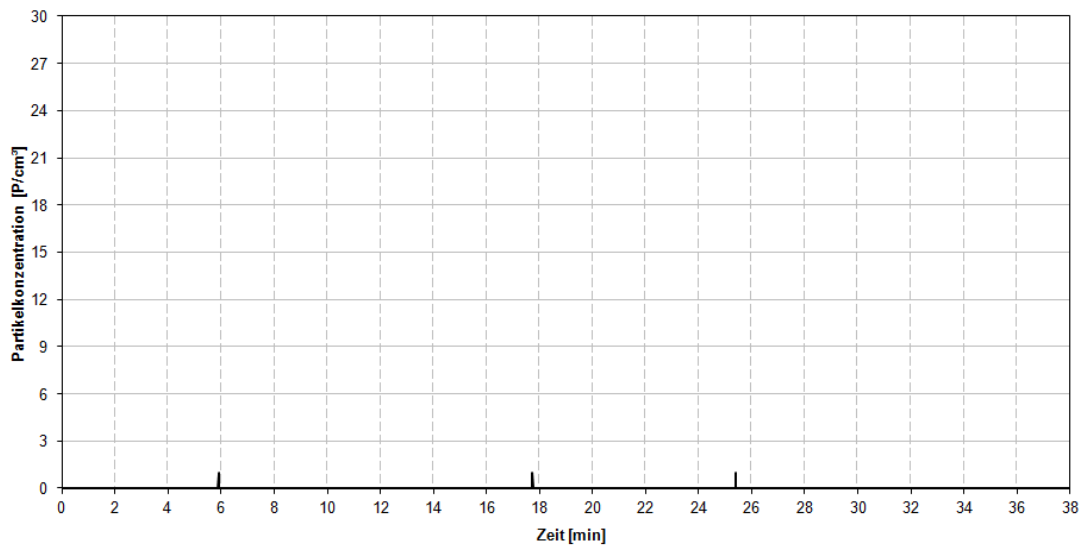


Abb. 28a: Kammerhintergrund zur voll ausgerüsteten Baumwolle (2. Messung) – Partikelanzahlkonz. (UPC)

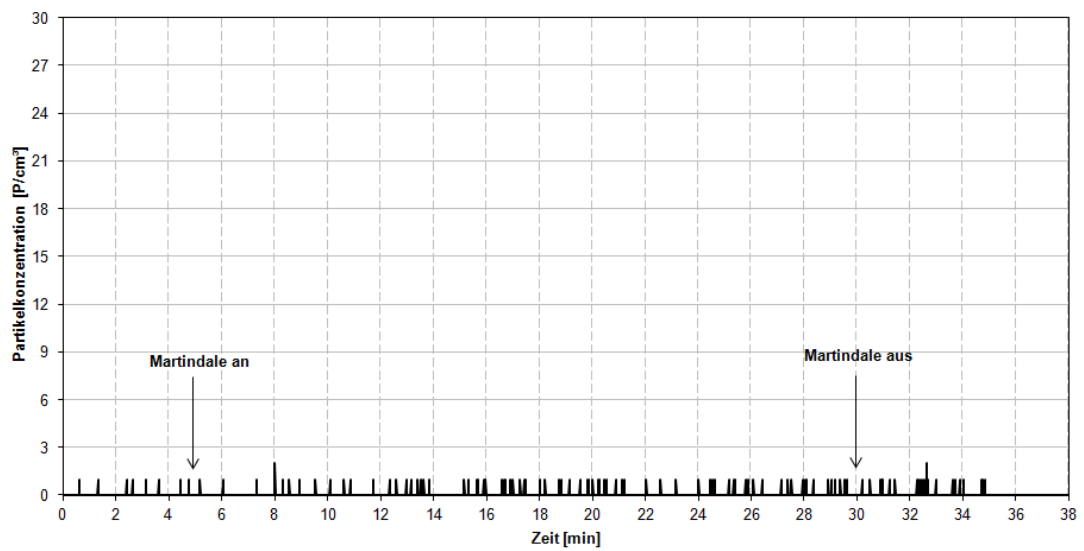


Abb. 28b: Blindwert zur voll ausgerüsteten Baumwolle (2. Messung) – Partikelanzahlkonz. (UPC)

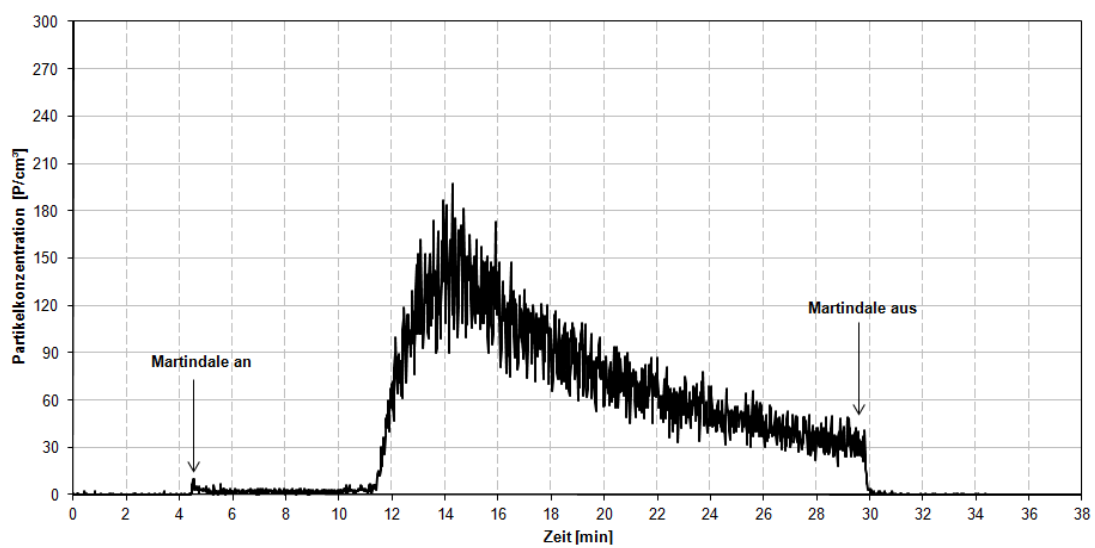


Abb. 28c: Abrieb der voll ausgerüstete Baumwolle (2. Messung) – Partikelanzahlkonz. (UPC)

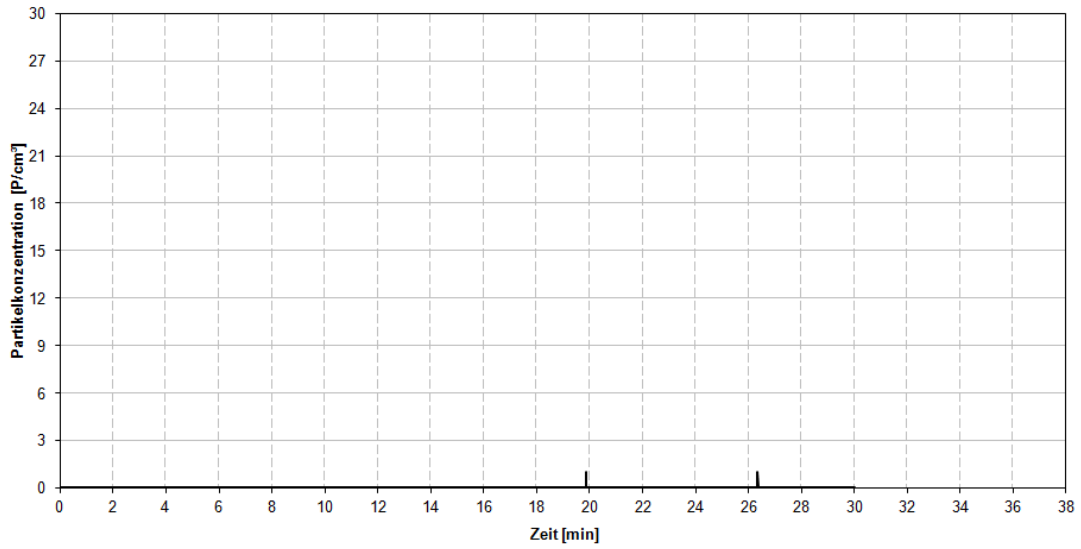


Abb. 29a: Kammerhintergrund zum voll ausgerüstetes Polyester (3. Messung) – Partikelanzahlkonz. (UPC)

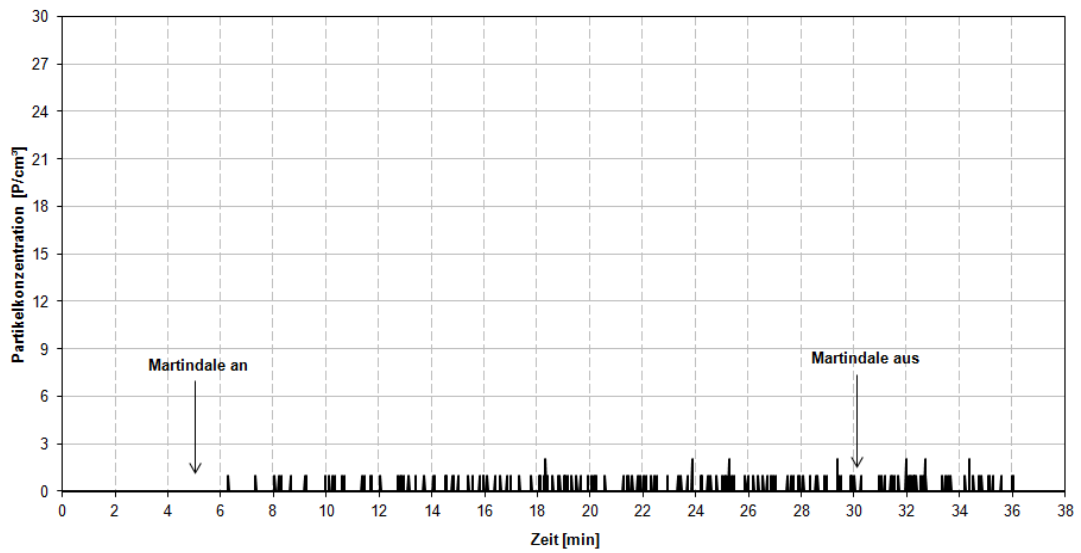


Abb. 29b: Blindwert zum voll ausgerüstetes Polyester (3. Messung) – Partikelanzahlkonz. (UPC)

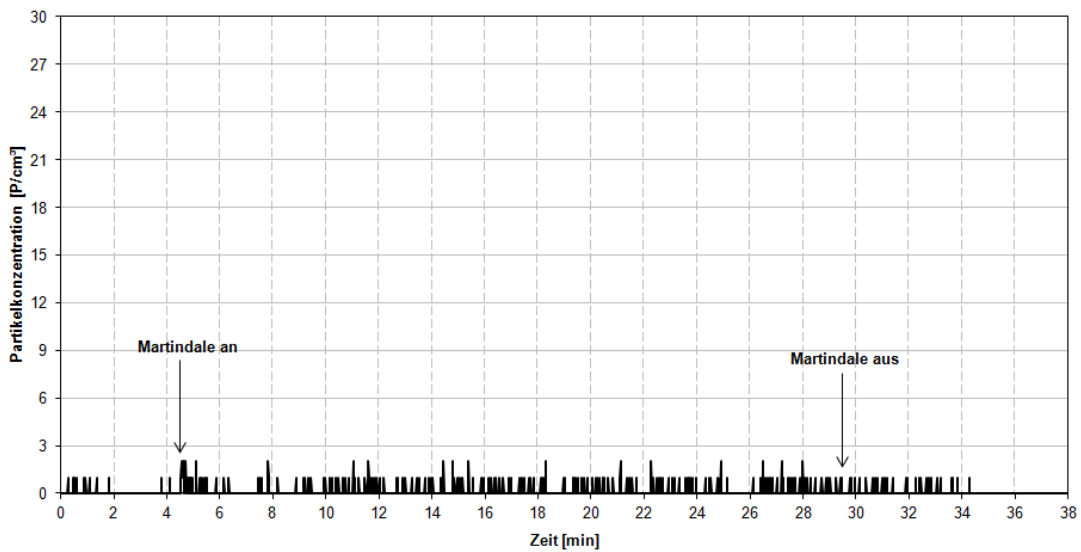


Abb. 29c: Abrieb des voll ausgerüsteten Polyester (3. Messung) – Partikelanzahlkonz. (UPC)

Bei der 1. Messung des Blindwerts der Baumwolle mit AgPURE trat kurz nach 30 min. ein eindeutig als Ausreißer erkennbarer peakförmiger Ausschlag mit einem Maximalwert $> 1.000 \text{ P/cm}^3$ auf. Beim 1. Abriebversuch des voll ausgerüsteten Polyesters waren ebenfalls bei 11,6 min. und 27,3 min. vergleichbare Ausschläge mit Maximalwerten $> 200 \text{ P/cm}^2$ zu beobachten. Nach Rücksprache mit dem Gerätehersteller TSI können diese fehlerhaften Werte durch Schwankungen des Geräteflusses bzw. infolge der Ausgleichsregelung durch die Pumpe verursacht werden [TSI, 2012]. Die Ausschläge wurden daher in der nachfolgenden Auswertung zu den Gesamtpartikelzahlen nicht berücksichtigt, jedoch in den Graphen der betroffenen Abriebversuche gekennzeichnet (siehe Anhang 2).

3.2.3 Abriebversuche – Gesamtpartikelzahlen

Die Gesamtpartikelzahlen wurden wie in Abschnitt 2.3 beschrieben für alle gemessenen Proben (Abriebversuche, Kammerhintergrund, Blindwert) ermittelt. In Abb. 30-31 sind im Vergleich die Mittelwerte aus je 3 Messungen dargestellt. Die Versuchszeit betrug zwischen 25 und 28 Minuten.

Die durchschnittlich freigesetzte Gesamtpartikelzahl von $3,7 \times 10^4$ Partikeln beim Abrieb der reinen Baumwolle ist mit der des reinen PES vergleichbar ($3,6 \times 10^4$). Bei allen übrigen Probenmaterialien der Baumwolle liegen die mittleren Gesamtpartikelzahlen gegenüber den äquivalenten PES-Proben deutlich höher. Mit durchschnittlich $9,5 \times 10^6$ Partikeln wurden beim Abrieb der voll ausgerüsteten Baumwolle im Gesamtvergleich die meisten Partikel freigesetzt. Die Werte beim Abrieb der blindbeschichteten Baumwolle nur mit Binder bzw. AgPURE liegen im Vergleich dazu mit $3,7 \times 10^6$ und $3,5 \times 10^6$ Partikeln in einem ähnlichen Bereich und deutlich niedriger als für das voll ausgerüstete Textil. Wie die Konzentrationsverläufe in Abschnitt 3.2.2 bereits zeigten, waren mit Ausnahme der reinen Baumwolle bei allen übrigen Baumwoll-Proben zwischen den Einzelmessungen Abweichungen festzustellen. Die Gesamtpartikelzahlen der einzelnen Messungen sind ergänzend in Anhang 3a aufgeführt. Für die PES-Proben wurden durchschnittlichen Gesamtpartikelzahlen von $1,4 \times 10^4$ bis $3,6 \times 10^4$ ermittelt. Sie liegen damit für alle Prüfmaterialien des PES nur geringfügig über den jeweils entsprechenden Blindwerten. Bis auf einen ungewöhnlich hohen Wert bei der 2. Messung des reinen PES ($7,5 \times 10^4$ Partikel), zeigten alle PES-Proben ein relativ einheitliches Abriebverhalten (siehe Anhang 3b). Die Gesamtpartikelzahlen der Blindwerte reichen insgesamt von ca. 7.000 bis 20.000. Im Vergleich ist auffällig, dass die durchschnittlichen Gesamtpartikelzahlen für die Blindwerte vor den Versuchen mit fast 15.000 (Baumwolle) bzw. 20.000 (PES) deutlich höher liegen als bei allen anderen Probenmaterialien. Die Kammerhintergrundwerte sind mit Gesamtpartikelzahlen von 95 bis 625 für alle Versuche als sehr niedrig einzustufen.

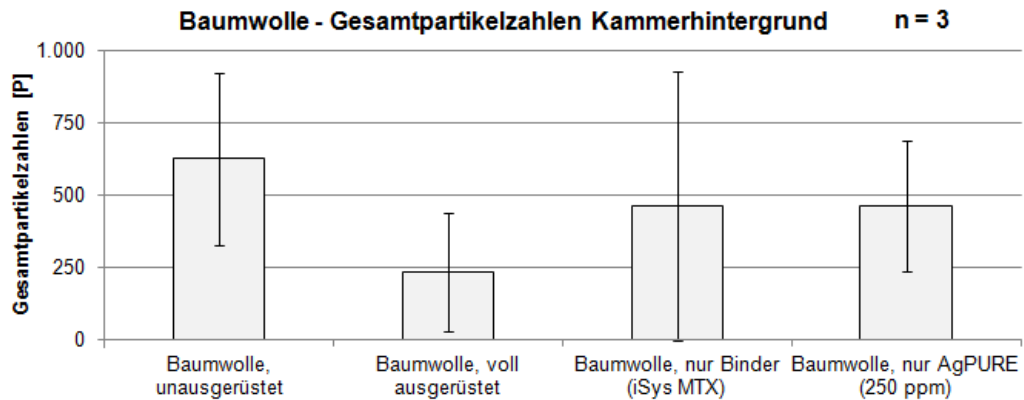


Abb. 30a: Baumwolle – Durchschnitt der Gesamtpartikelzahlen aus 3 Messungen für den Kammerhintergrund

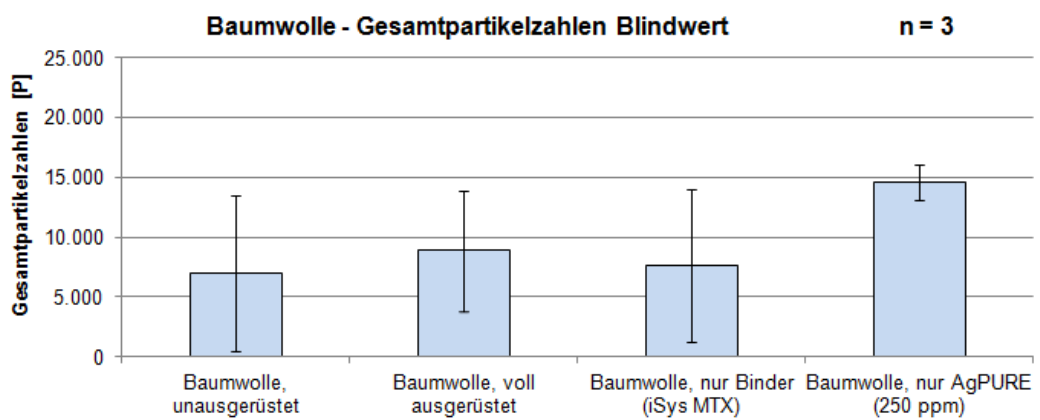


Abb. 30b: Baumwolle – Durchschnitt der Gesamtpartikelzahlen aus 3 Messungen für den Blindwert

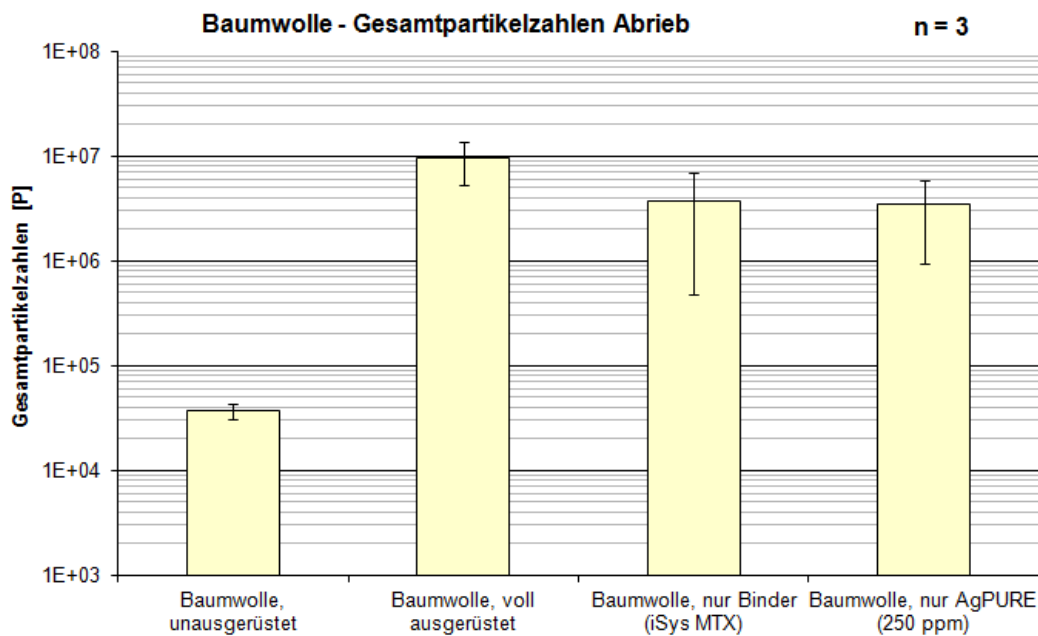


Abb. 30c: Baumwolle – Durchschnitt der Gesamtpartikelzahlen aus 3 Messungen für den Abriebversuch (logarithmische Skala)

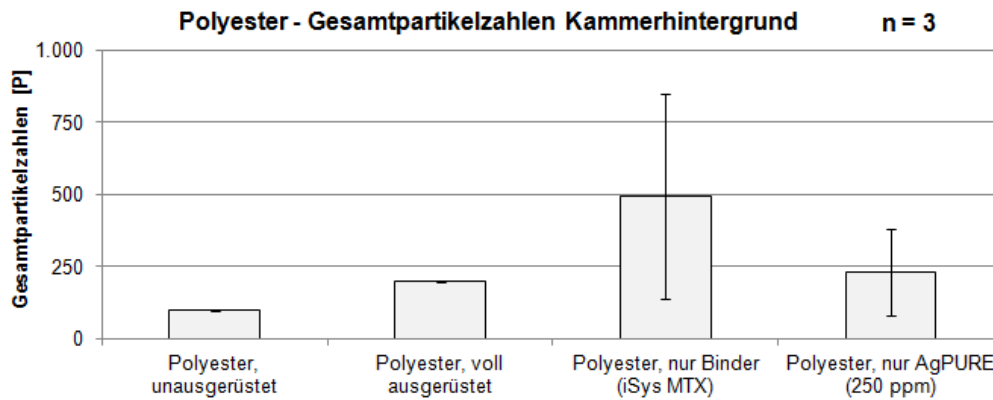


Abb. 31a: Polyester - Durchschnitt der Gesamtpartikelzahlen aus 3 Messungen für den Kammerhintergrund

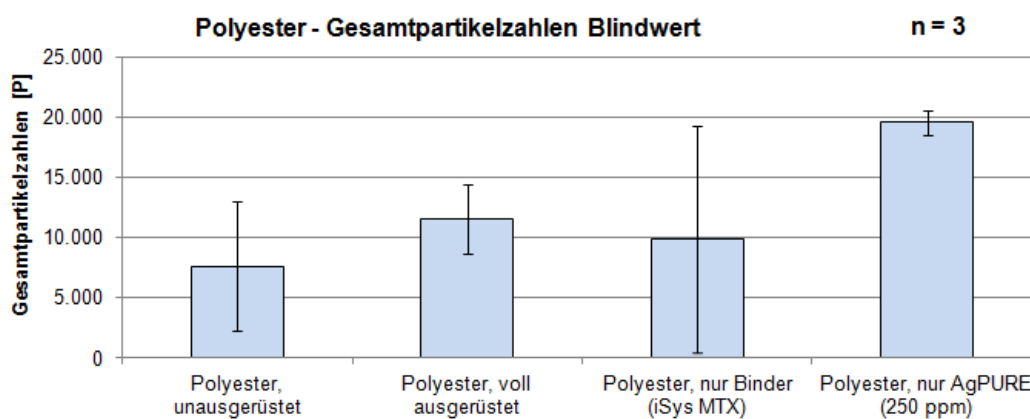


Abb. 31b: Polyester – Durchschnitt der Gesamtpartikelzahlen aus 3 Messungen für den Blindwert

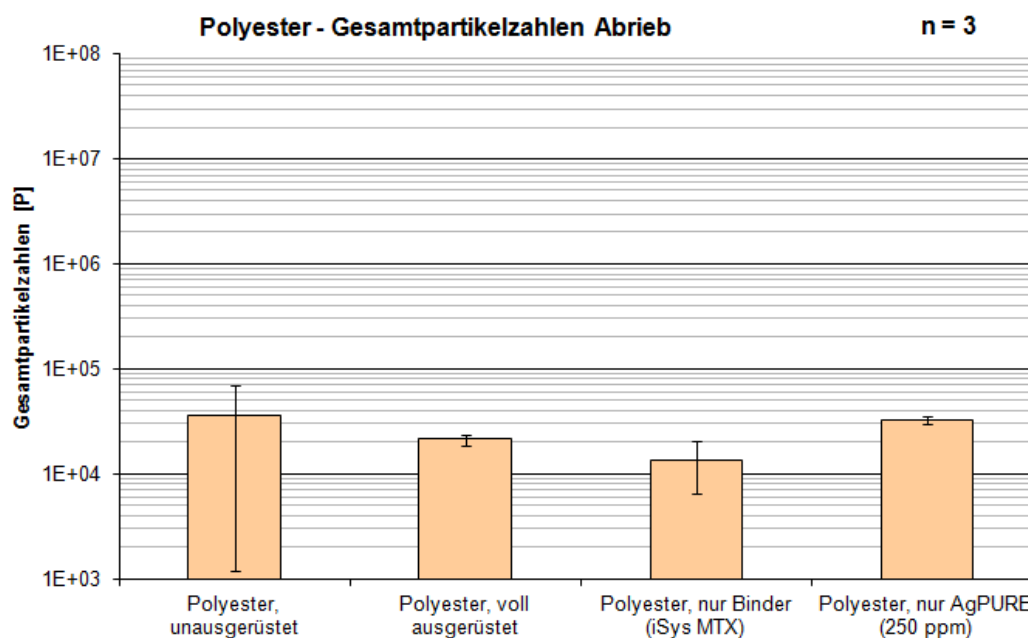


Abb. 31c: Polyester – Durchschnitt der Gesamtpartikelzahlen aus 3 Messungen für den Abriebversuch (logarithmische Skala)

3.2.4 REM-Untersuchung des Abriebs

Aufgrund des hohen Zeitaufwands des Auswerteverfahrens konnten nicht alle gesammelten Proben rasterelektronenmikroskopisch ausgewertet werden. Für jede Probe der Baumwolle wurden daher die ersten zwei Messungen und für die PES-Proben jeweils die 1. Messung ausgewertet. Zusätzlich wurden jeweils exemplarisch für die 1. Messung der voll ausgerüsteten Textilien (Baumwolle und PES) ein Sammelträger des Kammerhintergrunds und des Blindwerts ausgewertet. Die Ergebnisse der REM-Auswertung sind in Tab. 4 und 5 dargestellt. In Abb. 32-43 sind die zugehörigen REM-Aufnahmen (Übersichtsbilder) bei 5.000x Vergrößerung im Vergleich dargestellt.

Auf den Sammelträgern aus den Abriebversuchen mit voll ausgerüsteter Baumwolle und der zugehörigen Referenzproben nur mit Binder bzw. AgPURE wurden ausschließlich Matrixbruchstücke gefunden, die überwiegend eine blättrig-schichtartige Struktur (vgl. Abb. 44) aufwiesen. Die Abriebproben der voll ausgerüsteten Baumwolle wiesen mit 8-9 Matrixbruchstücken insgesamt die höchste Anzahl an Ereignissen auf. In beiden Messungen für dieses Material konnte mittels EDX-Analyse Silber auf den Abriebpartikeln nachgewiesen und nanopartikulären Strukturen zugeordnet werden. Die hellen, unregelmäßig verteilten Bereiche mit Ag-Signal wiesen Abmessungen zwischen 30-50 nm auf und waren mit dem Rückstreudetektor deutlich erkennbar (Abb. 46). Für die 1. Messung der Baumwolle mit Binder bzw. AgPURE wurden auf den Sammelträgern keine Abriebpartikel gefunden, was den niedrigen Gesamtpartikelzahlen entspricht (vgl. Anhang 3a). Die Sammelträger aus den 2. Messungen beider Textilien wiesen nachweisbare Partikel auf. Für die Referenzprobe mit AgPURE wurden 2 Abriebpartikel nachgewiesen, die in die Matrix eingebundene Ag-NP enthielten. Im Vergleich zur voll ausgerüsteten Baumwolle waren die Ag-NP jedoch unregelmäßiger auf den Matrixbruchstücken verteilt und die Abmessungen variierten über einen größeren Messbereich zwischen 20-70 nm (Abb. 48). Auf dem Sammelträger des Versuchs mit blindbeschichteter Baumwolle nur mit Binder (2. Messung) wurde neben 6 Matrixbruchstücken ohne Silber ein metallischer Partikel (Fe, Cr, O) gefunden, der in der Tabelle nicht berücksichtigt wurde. Die Abmessungen der Matrixbruchstücke, die aus den verschiedenartig ausgerüsteten Baumwolltextilien freigesetzt wurden, reichten insgesamt von 120 nm bis 1.4 µm. Die Größe der Matrixbruchstücke war dabei für alle ausgerüsteten Proben ähnlich. Neben Silizium, Kohlenstoff und Sauerstoff wurde bei der voll ausgerüsteten Baumwolle häufig Zirkonium in Zusammenhang mit Silber nachgewiesen, das dem Binder zugeordnet werden kann. Für die Abriebpartikel der Referenzprobe mit AgPURE zeigte das EDX-Spektrum teilweise zusammen mit Silber auch Chlor-Signale ungeklärten Ursprungs. Für keine der PES-Proben wurden Matrixbruchstücke oder Ag-NP auf den Sammelträgern gefunden. Bei der Abriebprobe des voll ausgerüsteten PES wurden zwar 11 Partikel identifiziert (9 davon auf einem Bildfeld), die jedoch aufgrund der kubischen Morphologie

und der chemischen Zusammensetzung (Na, K, Cl) in 10 Fällen als Salzkristalle identifiziert werden konnten. Bei einem weiteren Ereignis konnte ebenfalls aufgrund der kantigen Struktur und der metallischen Zusammensetzung (Fe, O) von einem Fremdpartikel ausgegangen werden (z. B. vom Metallring). Diese Partikel sind nicht in der Auswertungstabelle aufgeführt. Wie an der Auswertung der Sammelträger des Kammerhintergrunds und Blindwerts und den zugehörigen Übersichtsbildern ersichtlich ist, wiesen die Sammelträger jedoch kaum Verunreinigungen auf.

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

Tab. 4: Ergebnisse der REM-Auswertung für Abrieb, Kammerhintergrund und Blindwert der Baumwolle. Für jede Probe wurden jeweils 15 Bildfelder ausgewertet. KH = Kammerhintergrund, BW = Blindwert

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

Tab. 5: Ergebnisse der REM-Auswertung für Abrieb, Kammerhintergrund und Blindwert des Polyesters. Für jede Probe wurden jeweils 15 Bildfelder ausgewertet. KH = Kammerhintergrund, BW = Blindwert

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

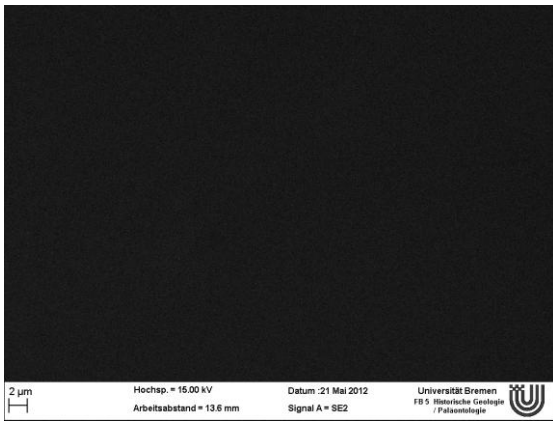


Abb. 32a: Abrieb der reinen Baumwolle, 1. Messung (REM-Übersichtsbild, 5.000x)

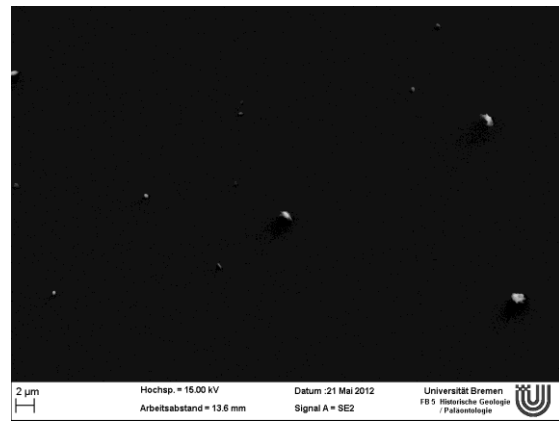


Abb. 34a: Abrieb der voll ausgerüsteten Baumwolle, 1. Messung (REM-Übersichtsbild, 5.000x)

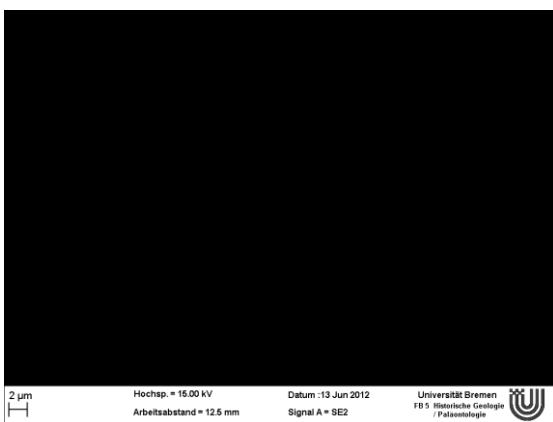


Abb. 32b: Abrieb der reinen Baumwolle, 2. Messung (REM-Übersichtsbild, 5.000x)

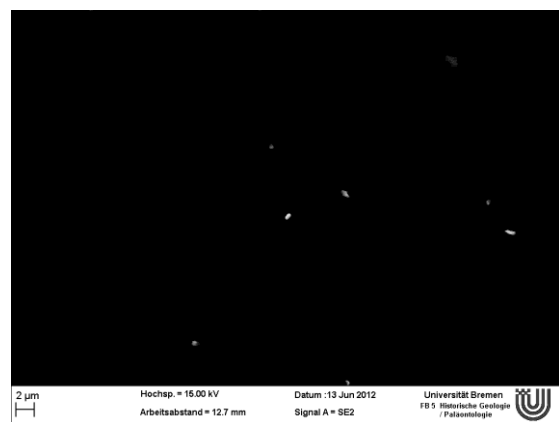


Abb. 34b: Abrieb der voll ausgerüsteten Baumwolle, 2. Messung (REM-Übersichtsbild, 5.000x)

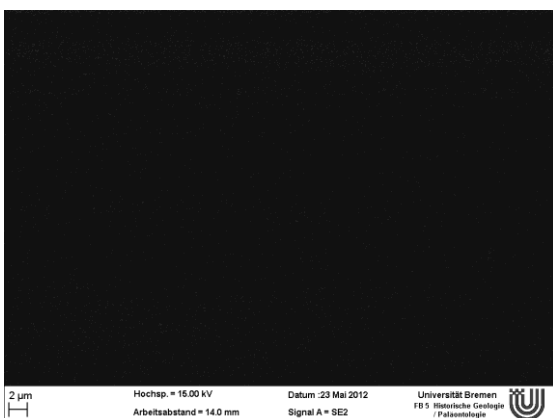


Abb. 33: Abrieb des reinen Polyesters, 1. Messung (REM-Übersichtsbild, 5.000x)



Abb. 35: Abrieb des voll ausgerüsteten Polyesters, 1. Messung (REM-Übersichtsbild, 5.000x)



Abb. 36a: Abrieb der Baumwolle, nur Binder,
1. Messung (REM-Übersichtsbild, 5.000x)

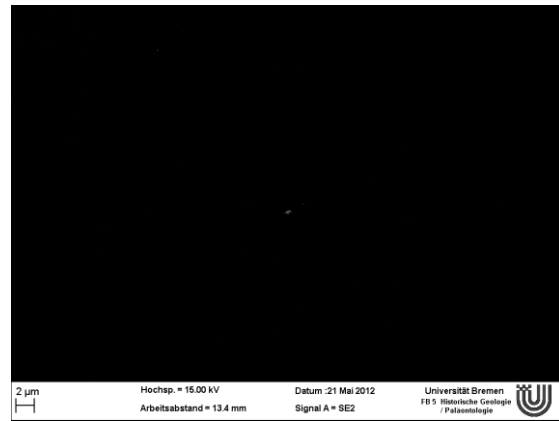


Abb. 38a: Abrieb der Baumwolle, nur AgPURE
(~250 ppm), 1. Messung (REM-Übersichtsbild, 5.000x)

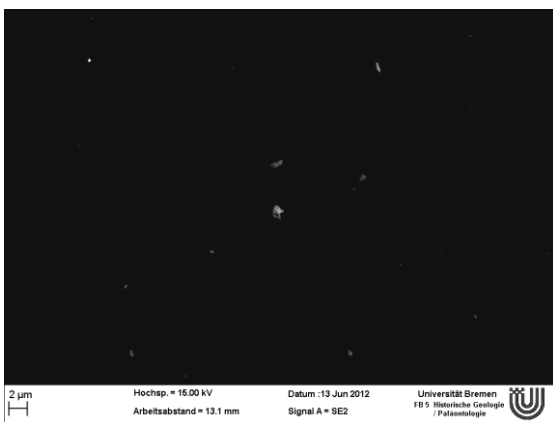


Abb. 36b: Abrieb der Baumwolle, nur Binder,
2. Messung (REM-Übersichtsbild, 5.000x)

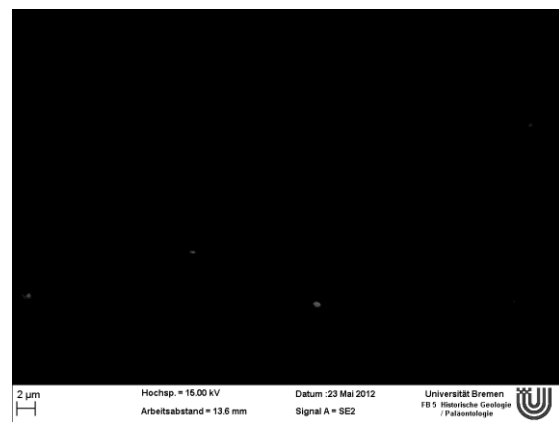


Abb. 38b: Abrieb der Baumwolle, nur AgPURE
(~250 ppm), 2. Messung (REM-Übersichtsbild, 5.000x)



Abb. 37: Abrieb des Polyesters, nur Binder,
1. Messung (REM-Übersichtsbild, 5.000x)



Abb. 39: Abrieb des Polyesters, nur AgPURE,
1. Messung (REM-Übersichtsbild, 5.000x)



Abb. 40: Kammerhintergrund zur voll ausgerüsteten Baumwolle, 1. Messung (REM-Übersichtsbild, 5.000x)



Abb. 42: Kammerhintergrund zum voll ausgerüsteten Polyester, 1. Messung (REM-Übersichtsbild, 5.000x)

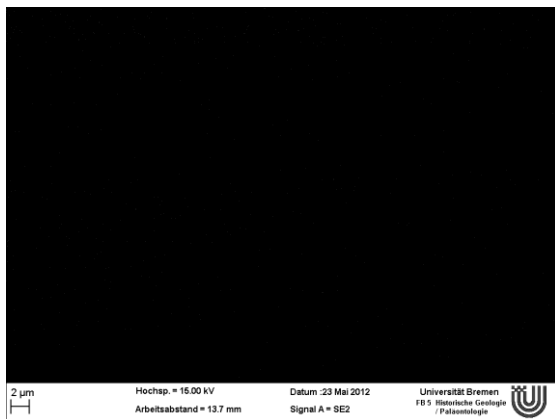


Abb. 41: Blindwert zur voll ausgerüsteten Baumwolle, 1. Messung (REM-Übersichtsbild, 5.000x)

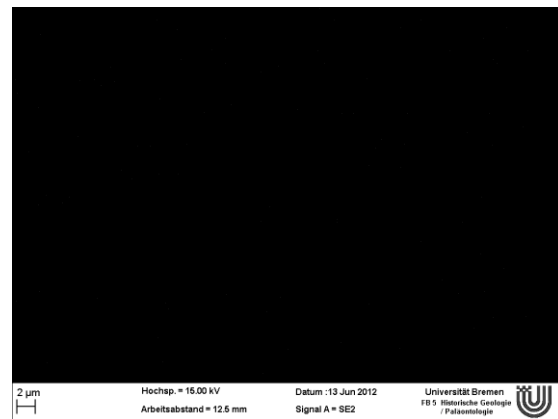


Abb. 43: Blindwert zum voll ausgerüsteten Polyester, 1. Messung (REM-Übersichtsbild, 5.000x)

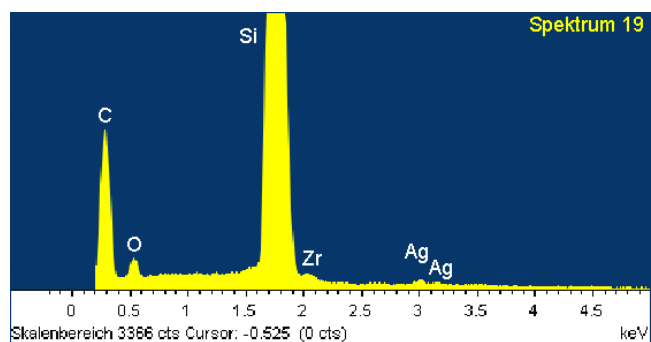
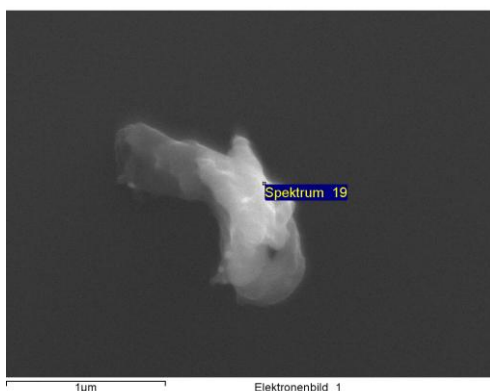


Abb. 44: Abrieb der voll ausgerüsteten Baumwolle, 1. Messung (REM, 100.000x). Mittels EDX-Analyse sind Silber und Zirkonium auf der Oberfläche des Matrixbruchstücks nachweisbar. Entsprechend der chemischen Zusammensetzung kann das Bruchstück dem Bindermaterial zugeordnet werden.

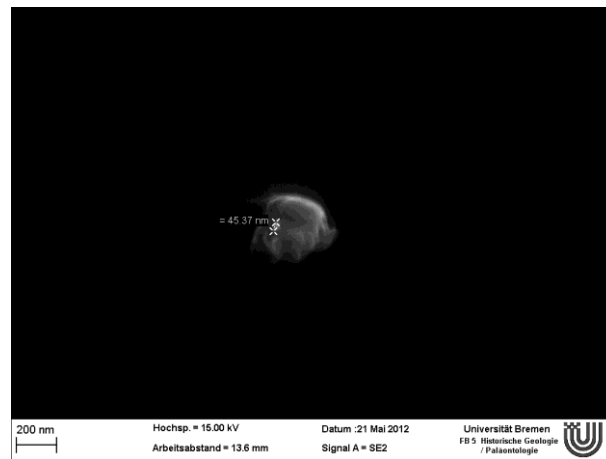


Abb. 45: Abrieb der voll ausgerüsteten Baumwolle, 1. Messung (REM, 100.000x). Abmessung von nanoskaligem Silber, das in die Matrix eingebunden ist.

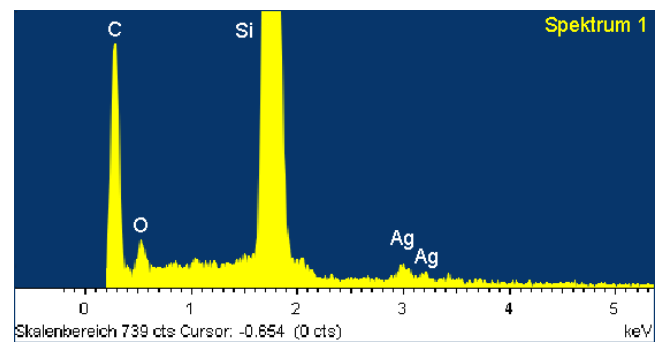
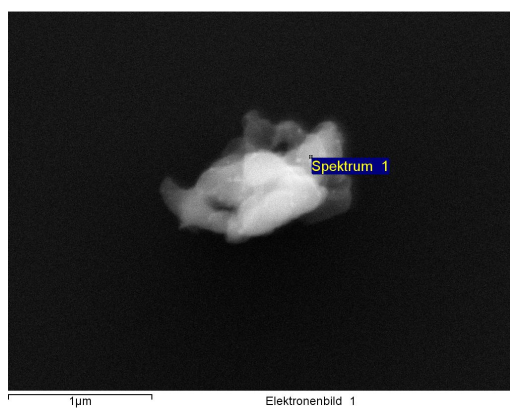
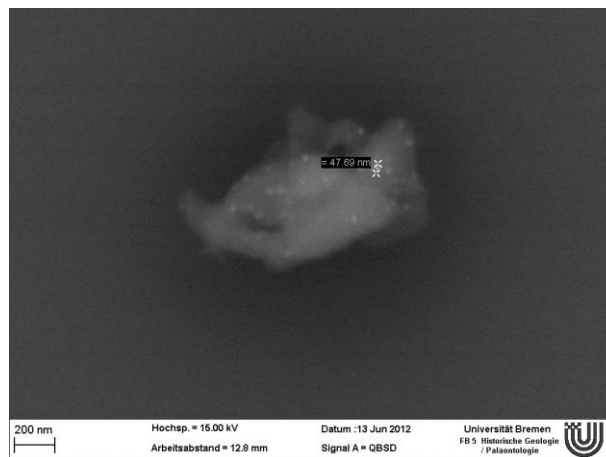


Abb. 46: Abrieb der voll ausgerüsteten Baumwolle, 2. Messung (REM, 100.000x). *Oben:* Dargestellt ist die Abmessung von Silber auf einem Matrixbruchstück, das mittels Rückstreudetektor sichtbar ist (helle, nanoskalige Bereiche). *Unten:* Zugehöriges EDX-Spektrum mit Silber-Signal.

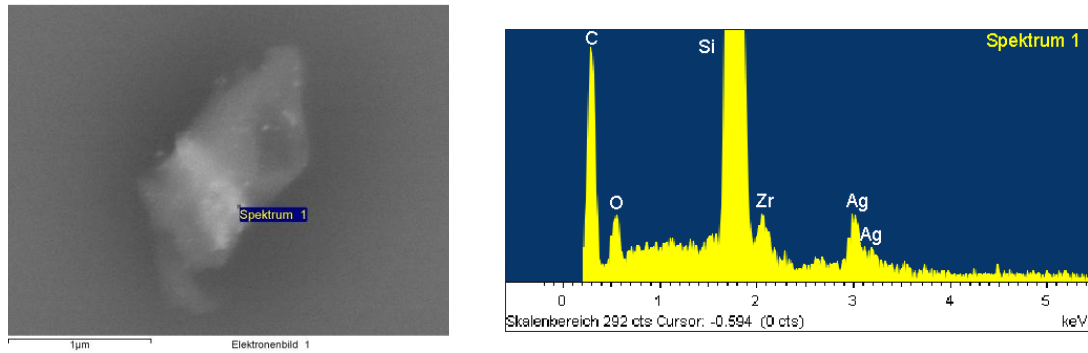


Abb. 47: Abrieb der voll ausgerüsteten Baumwolle, 2. Messung (REM, 100.000x). Dargestellt ist ein Matrixbruchstück, auf dessen Oberfläche mittels Rückstreudetektor helle Stellen im Nanometerbereich zu erkennen sind. Die Zirkonium- und Silber-Signale im zugehörigen EDX-Spektrum deuten darauf hin, dass es sich um ein Bruchstück des Bindermaterials handelt.

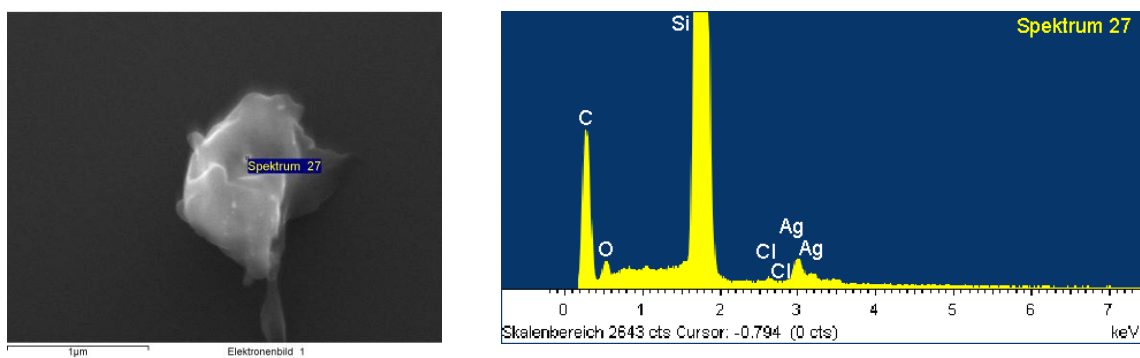
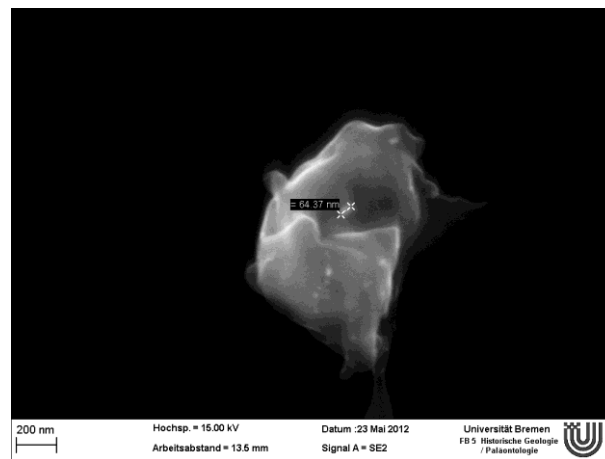


Abb. 48: Abrieb der Baumwolle mit AgPURE (~250 ppm), 2. Messung (REM,100.000x). *Oben:* Dargestellt ist die Abmessung von nanoskaligem Silber auf einem Matrixbruchstück. *Unten:* Zugehöriges EDX-Spektrum mit Silber-Signal

4. Diskussion

4.1 Messtechnik zur Erfassung und Charakterisierung luftgetragener Ag-NP

Einflussfaktoren für die Abscheideeffizienz

Mittels der qualitätssichernden Referenzmessungen wurde die Eignung der bereits im Vorfeld im BUI entwickelten Messmethode untersucht. Hier zeigte sich, dass bei einem Versuchsaufbau ohne Corona-Auflader die Abscheideeffizienz wesentlich geringer war. Dieser Befund lässt sich durch das Messprinzip des NAS erklären. Dieses beruht darauf, dass unipolar geladene Partikel durch elektrostatische Wechselwirkungen abgeschieden werden. Im Corona-Auflader werden die Gasmoleküle des Aerosols durch Anlegen einer Hochspannung ionisiert. Treffen die ionisierten Gasmoleküle auf Partikel, werden diese entgegengesetzt zur NAS-Elektrode aufgeladen [Dixkens & Fissan, 1999]. Ohne eine definierte Aufladung ist davon auszugehen, dass die Partikel hauptsächlich über den Aerosolstrom bzw. Diffusions- oder Sedimentationsprozesse auf die Sammelträger gelangen [Dixkens & Fissan, 1999]. Zwar kann ein Aerosol auch ohne gezielte äußere Einflüsse (z. B. durch ein elektrisches Feld) zu geringen Anteilen geladene Partikel enthalten, die durch Wechselwirkung mit Gas-Ionen entstehen (z. B. in atmosphärischer Luft ca. 1000 Ionen/cm³). Jedoch sinkt in gering ionisierten Aerosolen insbesondere bei Partikeln im unteren Nanometerbereich die Wahrscheinlichkeit, dass diese aus dem Aerosol abgetrennt werden [Flagan, 2011]. Hiermit lassen sich auch die Unterschiede hinsichtlich der Partikelgrößen zwischen den Versuchen mit und ohne Auflader erklären. Ohne Einsatz des Aufladers wurden daher größere Partikel und insbesondere weniger Partikel < 100 nm nachgewiesen. Bezüglich der Abscheideeffizienz ergab sich bei zunehmender Messzeit ein unterproportionaler Anstieg der abgeschiedenen Partikel. Dies traf auch bei steigender Konzentration zu. Bei der hohen Konzentration (ca. 10.0000 P/cm³) wären etwa vierfach so hohe Gesamtpartikelzahlen als bei der niedrigen Konzentration (ca. 2.000-3000 P/cm³) zu erwarten, jedoch betrug das Verhältnis maximal 3:1. Verschiedene Faktoren können dabei die Abscheideeffizienz beeinflussen. Wie oben bereits erwähnt, kann dies einerseits auf den unterschiedlichen Wirkungsgrad für verschiedene Größenklassen zurückzuführen sein [Flagan, 2011]. Desweiteren hängt die Sammeleffizienz von der Ladung und der Morphologie der Partikel ab. Untersuchungen von Li et al. (2010) zeigten, dass zweifach geladene Partikel gegenüber einfach geladenen oder neutralen Partikeln bevorzugt abgeschieden wurden. Die Versuche lieferten Hinweise darauf, dass die Abscheidung von aggregierten Partikeln gegenüber sphärischen Partikeln begünstigt wird. Letzteres Ergebnis wird durch eine Studie von Barone & Zhu (2008) bestätigt, bei der die Abscheidung und Sammeleffizienz verschieden geformter Partikel untersucht wurden. Dieser Aspekt ist aufgrund der unbekanntenen Morphologie der Abriebpartikel nur schwer zu berücksichtigen. Für einen

quantitativen Vergleich ist eine Differenzierung zwischen Abriebpartikeln unterschiedlicher Morphologie unumgänglich. Unbekannt ist, ob Partikelverluste im Schlauch auftreten oder die Partikel durch den Aerosolstrom von den Sammelträgern gespült werden können. Auszuschließen ist auch nicht, dass Unterschiede hinsichtlich der Effizienz des Aufladers für die hohe und niedrige Konzentrationen bestehen. Wie die Messungen mittels UPC bzw. FMPS bestätigten, können auch Aerosolschwankungen zu einer geringeren Abscheideeffizienz führen. Studien von *Li et al. (2010)* konnten nachweisen, dass die Abscheideeffizienz auch von der eingestellten Flussrate und der Spannung abhängig ist. In den Versuchen wurde die Sammlung von verschiedenen NP mit dem hier verwendeten NAS-Gerätetyp bei variierenden Geräteeinstellungen untersucht. In den Untersuchungen zeigte sich, dass die Spannung der NAS-Elektrode offenbar einen größeren Einfluss auf den Abscheidegrad hat als die Flussrate. Desweiteren stieg Sammeleffizienz stieg zunehmender Spannung und abnehmender Flussrate.

Bewertung der REM-EDX-Analyse

Sowohl die Identifizierung als auch die Bestimmung der Größe von Primärpartikeln und Agglomeraten konnten mithilfe der REM/EDX-Analyse erfolgreich umgesetzt werden. Die am REM angewandte Methode zur Auswertung der Sammelträger erwies sich bei den Referenzmessungen mit TiO₂-NP als geeignet zur Untersuchung der Abscheideeffizienz und Partikelgrößenverteilung. Bei der hohen TiO₂-Konzentration wurde insgesamt ein breiteres Größenspektrum mit Partikeln bis 900 nm festgestellt. Es ist davon auszugehen, dass mit zunehmender Partikelkonzentration die Kollisions- und Agglomerationswahrscheinlichkeit erhöht wird. Dies erklärt auch, dass im Versuch bei niedriger Konzentration und 60 min. Messzeit größere Partikel nachweisbar waren. Auffällig ist jedoch, dass mit der gewählten Mess- und Auswertestrategie fast ausschließlich Agglomerate nachgewiesen wurden obwohl im Aerosol eine deutliche Fraktion an Einzelpartikeln im Größenbereich < 50 nm durch das FMPS nachgewiesen wurden. Die Ursachen sind möglicherweise in der Lagerungszeit zwischen Messung und REM-Auswertung oder in der Messtechnik (z. B. Verluste während des Transportprozesses) begründet. Eine detaillierte Untersuchung der Effekte war aufgrund des Zeit- und Materialaufwands nicht möglich. Im Kontext der vorliegenden Arbeit ist dies jedoch auch nicht notwendig, da wie bereits erwähnt sowohl eine Identifizierung als auch Größenbestimmung der Primärpartikel im Agglomeratverbund möglich war. Da in den Abriebversuchen nur wenig Partikel freigesetzt wurden, war im Vergleich zu den Ergebnissen der Referenzmessungen mit TiO₂-NP nur eine geringe Partikeldichte auf den Sammelträgern nachweisbar. Um die Abscheideeffizienz zu erhöhen, sollten weitere Versuche bei längeren Messzeiten durchgeführt und ggf. die Einstellungen von Flussrate

und Spannung angepasst werden. Die Lagerungszeit der Proben ist so gering wie möglich zu halten, um mögliche Effekte ausschließen.

Eignung des Ultrafine Particle Counters (UPC)

Die Eignung des UPC zur Erfassung ultrafeiner Partikel in Innen- und Außenluftumgebungen wird durch verschiedene Studien bestätigt [Zhu et al., 2006; Matson et al., 2010]. In den Abriebversuchen zeigte sich durch das zeitweise Auftreten von fehlerhaften Signalen, dass der UPC für den Gebrauch in Reinlufräumen möglicherweise Schwächen aufweist [TSI, 2012]. Zudem ist mit dem UPC keine Größenklassifizierung der freigesetzten Abriebpartikel möglich. Die Verwendung alternativer Messgeräte mit Größenklassifizierung (SMPS, FMPS) ist zu prüfen, jedoch sind diese Geräte generell für geringe Konzentrationen und dynamische Systeme ungeeignet. Um die Eignung des UPC zu überprüfen, wurde dennoch Vergleich mit einem FMPS durchgeführt. UPC und FMPS zeigten dabei einen übereinstimmenden Konzentrationsverlauf, wobei die gemessenen Werte des FMPS um den Faktor 1.2 höher lagen. Ähnliche Korrelationen ermitteln *Asbach et al. (2009)* in umfangreichen Vergleichsstudien mit verschiedenen Partikelzählern. Hier wurde u. a. das verwendete FMPS mit einem UPC (TSI, Model 3007) verglichen, das laut Hersteller ultrafeine Partikel von 10 bis 1.000 nm erfassen kann. Die Gründe hierfür sind einerseits die unterschiedlichen Messbereiche der Geräte (FMPS: 5,6-560 nm, UPC: 20-1.000 nm) und andererseits die verschiedenen Zählwirkungsgrade bei unterschiedlichen Größenklassen.

Durch die qualitätssichernden Referenzmessungen konnte damit insgesamt die im Versuchsaufbau angewandte Messmethodik zur Erfassung und Charakterisierung des Abriebs bestätigt werden. Eine Optimierung in Hinblick auf einzelne Parameter und spezifische Fragestellungen ist im anspruchsvollen Feld der Nanoanalytik jedoch weiterhin erstrebenswert.

4.2 Freisetzung von Ag-NP aus Textilien durch Abrieb

Sowohl die Bestimmung der Partikelanzahlkonzentrationen mit dem UPC als auch die REM/EDX-Analyse der Sammelträger ergab erste Hinweise auf die Freisetzung von ultrafeinen Partikeln aus mit Ag-NP beschichteten Textilien bei Beanspruchung durch die Martindale. Während beim Abrieb der PES-Proben keine statistisch signifikante Freisetzung von Partikeln festgestellt wurde, konnten für die behandelten Baumwollproben (voll ausgerüstet, nur mit Binder bzw. AgPURE) deutlich erhöhte Partikelkonzentrationen nachgewiesen werden. Bei letzteren Proben wurde eine signifikante Zahl an Matrixbruchstücken gefunden, die unabhängig vom Material ein weites Größenspektrum

zwischen 100 nm bis $> 1 \mu\text{m}$ zeigten. Bei der voll ausgerüsteten Baumwolle und der Blindbeschichtung nur mit AgPURE wurden in die Bindermatrix eingebundene Ag-NP mit einem Durchmesser von 20-70 nm, jedoch keine Einzelpartikel nachgewiesen. Bei der Referenzprobe mit Binder waren die Ag-NP gleichmäßiger auf den Matrixbruchstücken verteilt. Die beobachtete Farbaufhellung auf der Abriebfläche nach Versuchsende spricht ebenfalls dafür, dass die Oberflächenbeschichtung abgerieben bzw. Ag-NP freigesetzt wurden. Beim PES war hingegen eine Farbänderung auf der Abriebfläche feststellbar, für die keine eindeutige Erklärung vorliegt. Da teilweise Zirkonium auf den Abriebpartikeln der Baumwolle nachgewiesen wurde, konnten diese eindeutig dem Bindermaterial zugeordnet werden. Die Baumwolle zeigte beim Abriebverhalten gegenüber PES stärkere Abweichungen zwischen den Einzelmessungen, was den Beobachtungen nach hauptsächlich auf die unterschiedlichen Textileigenschaften zurückzuführen ist. Baumwolle ist als Gestrick wesentlich dehnbarer als PES (Gewebe) und neigt stärker zur Faltenbildung, die während der Scheuerprüfung mit der Martindale das Textil zusätzlich beanspruchen können. Wie die Vorversuche zum Reißverhalten zeigten, hat die die Behandlung der Baumwolle durch die mechanische Beanspruchung oder Wechselwirkungen mit dem Bindermaterial offenbar einen Einfluss auf die Oberflächenstabilität. Beobachtete Unterschiede zwischen verschiedenen Messungen gleichartiger Baumwollproben können durch eine inhomogene Verteilung der Beschichtung begründet sein (siehe Kapitel 2.1). Besonders auffällig ist, dass die Gesamtpartikelzahlen beim Abrieb der voll ausgerüsteten Baumwolle höher liegen als bei den Referenzproben mit Binde und AgPURE.

Bisher liegen nur wenige Studien vor, die sich explizit mit der Freisetzung von NP aus Textilien infolge mechanischer Beanspruchung (z. B. Abrieb) befassen. Mit den Auswirkungen unterschiedlicher Bindersysteme auf die Emission von Nanopartikeln aus Textilien befasste sich das bereits erwähnte Projekt „SiNaTex“. Hier wurde u. a. die Freisetzung von SiO_2 -Nanopartikeln bei verschiedenen Textilien und Binderarten in einer partikelfreien Prüfkammer untersucht [ITV Denkendorf, 2009]. Die Textilien wurden dabei mechanischen Impulsen ausgesetzt. Auf die Proben wurden Partikel mit und ohne Binder appliziert. Die Erfassung der Partikel erfolgte mittels SMPS, NAS und NSAM (Nanoparticle Surface Area Monitor). Im Gegensatz zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit konnte in den Versuchen gezeigt werden, dass mittels Einsatz von geeigneten Bindern die Partikelfreisetzung deutlich verringert wird. Desweiteren wurde mit zunehmender Bindermenge eine abnehmende Partikelemission festgestellt. Eine weitere Publikation des UMSICHT-Projektpartners CHT R. Beitlich beschreibt die Partikelanzahlkonzentration und die Partikelgrößenverteilung bei Verwendung einer Martindale als Abriebgerät [Lutz et al., 2009]. Untersucht wurde reines Polyester-Gewebe im Vergleich zu Polyester, das mit einem Binder (iSys MTX) ausgerüstet wurde. Zwar wird hier von geringeren Partikelkonzentrationen

bei Einsatz des Binders berichtet, jedoch wurden die Ergebnisse offensichtlich nicht in partikelfreier Umgebung gewonnen. Die hohe Hintergrundkonzentration lässt daher einen Vergleich fraglich erscheinen. *Guiot et al. (2009)* führten u. a. Untersuchungen zur Freisetzung von Partikeln an Textilien durch. Der Abrieb wurde hier mit einem sog. Taber Abraser generiert. In den Textilien wurde jedoch kein Binder eingesetzt. Da eine abschließende Bewertung daher nicht möglich ist, sollten Vergleichsmessungen mit einem alternativen Verfahren (z. B. SiNaTex) erfolgen.

Allgemein liegen zur Freisetzung von NP aus Gebrauchsgegenständen oder Verbrauchsprodukten nur wenige Studien vor. Mit der gezielten Generierung von Abrieb aus Produkten wie Beschichtungen befassen sich Studien des UMSICHT-Projektpartners TU Dresden (AG Stintz) (*Vorbau et al., 2010; Goehler et al., 2010*). Hier werden sowohl Versuchsaufbauten zur Erzeugung des Abriebs als auch Methoden zur Bestimmung von größenselektiven Anzahlkonzentrationen und zur Charakterisierung beschrieben. Die Abriberzeugung erfolgte in einem Fall mit einem Taber Abraser und im anderen mit einem Dremel-Gerät in einer partikelfreien Kammer. Zur Sammlung, Zählung und Klassifizierung wurden u. a. FMPS, SMPS, CPC, NAS und LAS (Laser Aerosol Particle Size Spectrometer) eingesetzt. Charakterisiert wurde der erzeugte Abrieb morphologisch durch REM- und TEM-Aufnahmen. In einer Studie von *Golanski et al. (2010)* wurden verschiedene Methoden zur Generierung von Abrieb an Nanopartikel-haltigen Kunststoffoberflächen untersucht und ihre Effizienz verglichen (u. a. Stahlbürste, Schleifpapier). Die Sammlung der Partikel erfolgte mittels Niederdruck-Impaktor (ELPI) und NAS. Um die Morphologie und Art der Partikel zu charakterisieren, wurde ebenfalls eine Analyse mit TEM-/REM-EDX durchgeführt. Die beschriebenen Methoden sind hier generell ähnlich dem Versuchsaufbau der vorliegenden Arbeit. Bei der Entwicklung einer geeigneten Methode zur Simulation der mechanischen Beanspruchung sind jeweils die produktspezifischen Anforderungen in den verschiedenen Einsatzbereichen zu berücksichtigen. Für eine möglichst umfassende Beurteilung des Expositionspotentials sollten sowohl eine Bestimmung der Partikelanzahlkonzentrationen, eine Größenklassifizierung und eine eindeutige Identifizierung und Charakterisierung der NP mittels REM/TEM-EDX erfolgen.

Wie in Abb. 49 zusammenfassend dargestellt ist, spielen neben dem Bindersystem zahlreiche weitere Faktoren eine Rolle, die eine Freisetzung von Nanopartikeln aus dem Textil zusätzlich beeinflussen können. Letztendlich bestimmen die Art der Integration der NP in Textilien und äußere Einflussfaktoren im Lebenszyklus des Produktes, ob die NP als Einzelpartikel, Agglomerate, Aggregate oder eingebunden in die Matrix freigesetzt werden [*Som et al. 2011*]. Da es sich bei den untersuchten Textilien um „worst case“-Modelle handelte, die mit Ag-Gehalten von ~250 ppm in erster Linie zur Etablierung der Analytik dienten, sollten in weiterführenden Untersuchungen Abriebversuche mit handelsüblicher

Ware durchgeführt werden. Sinnvoll ist ein Vergleich mit einem anderen Messverfahren und ggf. auch mit anderen Bindersystemen und Partikeln.

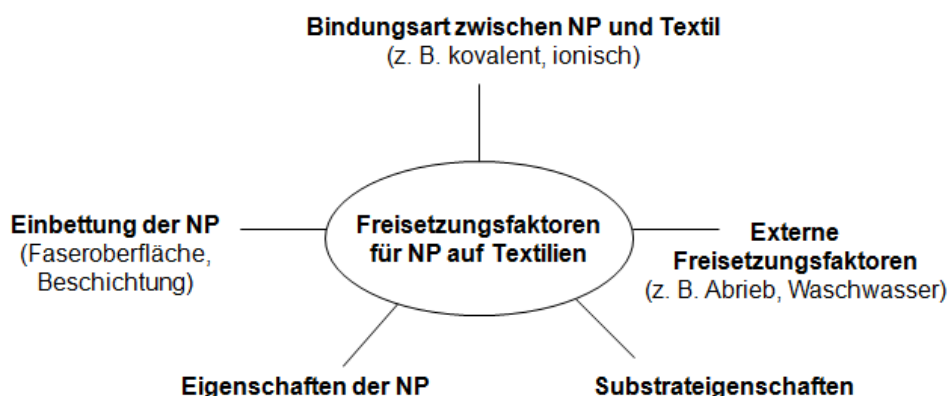


Abb.49: Einflussfaktoren für die Freisetzung von Nanopartikeln aus Textilien
(erstellt auf Grundlage von *ITV Denkendorf, 2009*)

4.3 Ansätze zur Risikobewertung von Ag-NP

Gut charakterisierte Expositionsstudien sind eine wesentliche Voraussetzung für aussagekräftige Risikobewertungen. Wie bereits erwähnt, liegen für NP und im Speziellen Ag-NP bisher nur wenige Veröffentlichungen zur Expositionsabschätzung vor. Besonders die Freisetzung in das Kompartiment Luft wurde bisher kaum untersucht. Daher ist die Datenbasis zurzeit noch zu gering um eine ganzheitliche Risikobewertung durchführen zu können. Nachfolgend sind einige Studien beschrieben, die erste Ansätze zur Risikobewertung mit verschiedenen analytischen und experimentellen Methoden enthalten.

Aufbauend auf ersten Studien von *Hagendorfer et al. (2010)* untersuchten *Quadros et al. (2011)* verschiedene handelsübliche Hygiene-Sprays, die laut Herstellerangaben Ag-NP enthielten. Auf Basis der Labordaten wurde in einem Worst-Case-Szenario evaluiert, welche maximale Mengen an Ag-NP beim täglichen Gebrauch der Produkte in die Atemwegsysteme gelangen können. Als Ergänzung zu den Modell-basierten Abschätzungen wird die Notwendigkeit von Gebrauchssimulationen und inhalationstoxikologischen Studien betont. In diesem Zusammenhang wird auf eine subchronische in Vivo-Inhalationsstudie von *Sung et al. (2009)* verwiesen. Hier wurden Ratten in Ganzkörperkammern über einen Zeitraum von 90 Tagen Ag-NP verschiedener Konzentration ausgesetzt. Bei den Versuchstieren konnten Veränderungen der Lungenfunktionen nachgewiesen werden, die zusammen mit Entzündungsreaktionen auftraten. Lunge und Leber waren die hauptsächlich von Partikel-Anreicherungen und beobachtbaren Effekten betroffenen Organe. Aus den Ergebnissen ermittelten *Sung et al.* $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ als höchste Dosis, bei der keine schädigenden Befunde auftraten (Non Observable Effect Level). Dieser Wert stimmt mit dem von der American Conference of Governmental Industrial Hygienists angegebenen Arbeitsplatzgrenzwert von

0,1 mg/m³ überein. In der Studie findet jedoch hinsichtlich der toxikologischen Auswirkungen keine klare Trennung zwischen Ionen und Nanopartikeln statt. Zudem liegen kaum Daten für eine realistische Dosisabschätzung vor. Für eine differenzierte Beurteilung fehlt es noch an entsprechenden Vergleichsstudien.

Ein hohes Expositionspotential gegenüber künstlich hergestellten Nanopartikeln besteht vor allem an Arbeitsplätzen im Bereich der Produktion und Weiterverarbeitung von NP. Diesbezüglich ist der aktuelle Stand der Forschung in einem umfassenden Review von *Kuhlbusch et al. (2011)* dargestellt. Hier werden neben realen Messungen am Arbeitsplatz ergänzend weitere Simulationen unter Laborbedingungen empfohlen, um gezielt Effekte untersuchen und vom Einfluss der sehr hohen Hintergrundbelastung mit natürlichen Partikeln unterscheiden zu können.

Aufgrund der derzeit noch zu geringen experimentellen Datenlänge befassen sich mehrere Studien mit unterschiedlichen Modellierungsansätzen. In diesem Zusammenhang entwickelten *Schneider et al. (2011)* ein modellhaftes Konzept zur Abschätzung der inhalativen Exposition gegenüber Nanopartikeln unter Berücksichtigung spezifischer Quellen. Dabei werden die Prozesse und Mechanismen analysiert, welche die Exposition beeinflussen. Bei den Quellen wird zwischen den Bereichen Produktion, Weiterverarbeitung, Gebrauch und Abnutzung der Endprodukte (z. B. durch Abrieb) unterschieden, die jeweils unterschiedliche Eigenschaften bzgl. der Partikel-Emissionen zeigen (z. B. Emissionsraten, Partikelgrößenverteilung). *Gottschalk et al. (2010)* stellen ein Modell zur Abschätzung der Umweltexposition für einzelne Arten von NP vor, darunter auch ein Vorschlag für eine Risikoabschätzung von Ag-NP. Auf Grundlage bisher vorhandener Daten wurden die Materialströme über den gesamten Lebenszyklus analysiert. Für Textilien liegen dabei bisher fast ausschließlich Expositionsdaten für das Kompartiment Wasser vor. In einem ergänzenden Review betrachten *Gottschalk & Nowack (2011)* die Umweltexposition gegenüber synthetischen Nanomaterialien modellhaft für alle Umweltkompartimente. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass mögliche Umweltauswirkungen durch Ag-NP für Oberflächengewässer und Kläranlagenabwasser wahrscheinlich die höchste Relevanz haben.

Aus der Analyse der vorgestellten Studien ergibt sich, dass für eine möglichst aussagekräftige Risikoabschätzung bezüglich synthetisch hergestellter Ag-NP und anderer Nanomaterialien eine ganzheitliche Betrachtung unter Einbeziehung von Laborsimulationen, Messungen in Realsituationen, Modellansätzen und toxikologische Untersuchungen notwendig ist. Die vorliegende Arbeit konnte in diesem Zusammenhang erste Ergebnisse zur Freisetzung ultrafeiner Partikel aus Ag-NP haltigen Textilien liefern und die Eignung der im Bremer Umweltinstitut etablierten Messmethode belegen.

5. Schlussfolgerung und Ausblick

In den Abriebversuchen waren hinsichtlich der Freisetzung ultrafeiner Partikel deutliche Unterschiede zwischen dem ausgerüsteten Polyestergewebe und dem ausgerüsteten Baumwollgestrick festzustellen. Mit der angewandten Messmethodik konnte für die Baumwolle eine signifikante Anzahl an Abriebpartikeln nachgewiesen werden. Zwar wurden Ag-NP gefunden, jedoch lagen diese in allen Fällen in die Matrix eingebunden vor. Obwohl es keine Hinweise auf einzelne Ag-NP gab, können die Ergebnisse der Abriebversuche noch nicht abschließend bewertet werden. Bisher fehlt es noch an Vergleichsstudien, daher sind Messungen mit einem alternativen Verfahren zur Generierung des Abriebs bzw. zur Simulation des Gebrauchs sinnvoll. Um Aussagen treffen zu können, sollten hier möglichst verschiedene Bindertypen, Bindermengen und Textilmaterialien untersucht werden. Aufbauend auf den Versuchen mit den Modelltextilien sollten Abriebversuche mit realen Textilprodukten durchgeführt werden.

Durch die qualitätssichernden Referenzmessungen konnte insgesamt die im Versuchsaufbau angewandte Messmethodik zur Erfassung und Charakterisierung des Abriebs bestätigt werden. Die Versuche haben jedoch gezeigt, dass weiterhin Optimierungen hinsichtlich bestimmter Parameter möglich sind und eine ausführliche Dokumentation und qualitätssichernden Maßnahmen insbesondere im Bereich der Nanoanalytik notwendig sind. Expositionsstudien liefern einen wesentlichen Beitrag im Hinblick auf eine Risikoabschätzung. In dieser Arbeit wurden erste Ergebnisse hinsichtlich der Freisetzung von luftgetragenen, ultrafeinen Partikeln aus Ag-NP-haltigen Textilien durch Abriebversuche ermittelt. Für eine ganzheitliche Risikoabschätzung sind noch weitere Expositionsstudien im Hinblick auf den Lebenszyklus eines Produkts erforderlich.

6. Danksagung

Dr. Norbert Weis möchte ich meinen besonderen Dank aussprechen für die Ermöglichung und Betreuung dieser Arbeit am Bremer Umweltinstitut und die vielen wertvollen Erfahrungen im Rahmen eines solch umfangreichen, spannenden Projektes. Prof. Dr. Hans König danke ich für die Übernahme des Erstgutachtens und die Betreuung an der Hochschule Bremen.

Ein weiteres großes Dankeschön geht an Dr. Chris Vanessa Sumowski für die großartige externe Begleitung des Projekts und die vielen hilfreichen Gespräche und inhaltlichen Hinweise.

Insbesondere sei auch Dr. Erik Uhde und Ina Kirsch gedankt für die Ermöglichung und Betreuung der qualitätssichernden Referenzmessungen am Fraunhofer WKI. An dieser Stelle auch einen recht herzlichen Dank an die UMSICHT-Projektpartner für das Bereitstellen von Informationen und die Unterstützung bei Rückfragen.

Dr. Britta Seefeldt danke ich für die tatkräftige Unterstützung im Labor und bei der Auswertung in den letzten Wochen während der Einarbeitungsphase. Ebenso danke ich insbesondere Michael Köhler, Marina Wasmuth und Lars Röhrs für hilfreiche Gespräche und Tipps zum methodischen Vorgehen. Allen weiteren Mitarbeitern des Bremer Umweltinstituts danke ich für die netten und aufmunternden Unterhaltungen in den Mittagspausen.

Nicht zuletzt möchte ich meiner Familie danken für die emotionale Unterstützung, ihre Geduld und ihr Verständnis bei all meinen Plänen.

Ich widme diese Arbeit in Gedenken an meine lieben Studienkollegen Gregor Skrzidlo und Johannes Lindtke, die mich beide auf besondere Weise auf diesem Weg geprägt haben.

7. Referenzen

- Asbach C., Kaminski H., Fissan H., Monz C., Dahmann D., Mühlhopt S., Hanns R. P., Kiesling H. J., Herrmann F., Voetz M., Kuhlbusch T. A. J. (2009): *Comparison of four mobility particle sizers with different time resolution for stationary exposure measurements*. Journal of Nanoparticle Research, Vol. 11, 1593-1609
- Barone T. L., Zhu Y. (2008): *The morphology of ultrafine particles on and near major freeways*. Atmospheric Environment, Vol. 42 (2008), p. 6749–6758
- Benn T. M. und Westerhoff P. (2008): *Nanoparticle Silver Released into Water from Commercially Available Sock Fabrics*. Environmental Science & Technology, Vol. 42, Nr. 11, p. 4133-4139
- Beringer J. (2007): *Nanotechnologie in der Textilindustrie - aktuelle und zukünftige Entwicklungen*, in: AT-Fachverlag GmbH, August 2007/No. 4
- Blaser S. A., Scheringer M., MacLeod M., Hungerbühler K. (2008): *Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: Contribution of nano-functionalized plastics and textiles*. Science of The Total Environment, Vol. 390 (2-3), p. 396-409
- BUI (2011): betriebsinterne Dokumentation, Bremer Umweltinstitut GmbH, August 2011
- Burkhardt M., Zuleeg S., Kägi R., Sinnet B., Eugster J., Boller M. und Siegrist H. (2010): *Verhalten von Nanosilber in Kläranlagen und dessen Einfluss auf die Nitrifikationsleistung in Belebtschlamm*. Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung, Vol. 22, S. 529-540
- CHT (2012): Persönliche Information durch F. Conzelmann (CHT R. Beitlich GmbH, Tübingen) am 18.05.2012
- Conzelmann F., Gierling S., Meister F., Zach J., Claßen E., Koch S. (2012): *Vom Additiv Nanosilber bis zum fertigen Textilprodukt*. Poster auf dem Clustertreffen der BMBF-Fördermaßnahmen NanoCare und NanoNature (DaNa) am 13. und 14. März 2012 in Frankfurt/Main
- DIN EN ISO 12947-1:2007-04. *Textilien – Bestimmung der Scheuerbeständigkeit von textilen Flächengebilden mit dem Martindale-Verfahren – Teil 1: Martindale-Scheuerprüfgerät*
- Dixkens J., Fissan H. (1999): *Development of an Electrostatic Precipitator for Off-Line Particle Analysis*. Aerosol Science and Technology, Vol. 30, p. 438-453
- EG-Kosmetikverordnung 1223/2009*: Verordnung (EG) Nr. 1223/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 30. November 2009 über kosmetische Mittel. Amtsblatt der Europäischen Union L 342 vom 22.12.2009, S. 59-209. online unter <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:342:0059:0209:de:PDF>
- EU-Kommission (2011): *Empfehlung der Kommission vom 18. Oktober 2011 zur Definition von Nanomaterialien*, 2011/696/EU. Amtsblatt der Europäischen Union L 275 vom 20.10.2011, S. 38-40. online unter <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:275:0038:0040:DE:PDF>
- Fabrega J., Luoma S. N., Tyler C. R., Galloway T. S., Lead J. R. (2010): *Silver nanoparticles: behaviour and effects in the aquatic environment*. Environment International, Vol. 37, Nr. 2, p. 517-531
- Flagan R. C. (2011): *Electrical Mobility Methods for Submicrometer Particle Characterization*, in: Aerosol Measurement - Principles, Techniques, and Applications, Third Edition (eds P. Kulkarni, P. A. Baron and K. Willeke), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
- Geranio L., Heuberger M. und Nowack B. (2009): *The Behavior of Silver Nanotextiles during Washing*. Environmental Science & Technology, Vol. 43, Nr. 21, p. 8113-8118
- Göhler D., Stintz M., Hillemann L., Vorbau M. (2010): *Characterization of Nanoparticle Release from Surface Coatings by the Simulation of a Sanding Process*. Annals of Occupational Hygiene, Vol. 54, p. 615-624.

- Golanski L., Guiot A., Braganza A., Tardif F. (2010): *New method for the characterization of abrasion-induced nanoparticle release into air from nanomaterials*. *Nanotech*, Vol. 1, p. 720-723
- Goldstein J., Newbury D., Joy D., Lyman C., Echlin P., Lifshin E., Sawyer L., Michael J. (2003): *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer-Verlag New York, 3. Auflage
- Gottschalk F., Sonderer T., Scholz R. W., Nowack B. (2010): *Possibilities and limitations of modeling environmental exposure to engineered nanomaterials by probabilistic material flow analysis*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 29, p. 1036–1048
- Gottschalk F., Nowack B. (2011): *The release of engineered nanomaterials to the environment*. *Journal of Environmental Monitoring*, Vol. 13, p. 1145-1155
- Gries T., Klopp K. (2007): *Füge- und Oberflächentechnologien für Textilien – Verfahren und Anwendungen*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- Guiot A., Golanski L., Tardif F. (2009): *Measurement of nanoparticle removal by abrasion*. *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 170, p. 1-4
- Hagendorfer H., Lorenz C., Kaegi R., Sinnet B., Gehrig R., von Goetz N. et al. (2010): *Size fractionated characterization and quantification of nanoparticle release rates from a consumer spray product containing engineered nanoparticles*. *Journal for Nanoparticle Research*, Vol. 12, p. 2481-2494
- Hund-Rinke K., Marscheider-Weidemann F., Kemper M. (2008): *Beurteilung der Gesamtumweltexposition von Silberionen aus Biozid-Produkten*. Im Auftrag des Umweltbundesamtes. UBA Texte 43-08
- ISO/TS 27687:2008 - Nanotechnologies - Terminology and definitions for nano-objects - Nanoparticle, nanofibre and nanoplate.
- ITV Denkendorf (2009): *Abschlussbericht SiNaTex – Sicherheit für Hersteller und Verbraucher zur Nanotechnologie bei Textilien*, Institut für Textil- und Verfahrenstechnik Denkendorf. online verfügbar unter <http://www.itv-denkendorf.de/forschungsbereiche/oberflentechnologien.htm>
- ITV Denkendorf (2012): *Verbundforschungsprojekt „TechnoTox“ - Entwicklung nanotechnologisch funktionalisierter Textilien durch den Ausschluss toxikologischer Risiken*. Pressemitteilung, Februar 2012. online unter <http://www.itv-denkendorf.de/images/ITV/presse/2012/technotox.pdf> (Zugriff am 5. Juli 2012)
- JRC, Joint Research Center (2010): *Considerations on a Definition of Nanomaterial for Regulatory Purposes*. online unter http://ec.europa.eu/dgs/jrc/downloads/jrc_reference_report_201007_nanomaterials.pdf
- Kim Y. S., Song M. Y., Park J. D., Song K. S., Ryu H. R., Chung Y. H., Chang H. K., Lee J. H., Oh K. H., Kelman B. J., Hwang I. K., Yu I. J. (2010): *Subchronic oral toxicity of silver nanoparticles*. *Particle and Fibre Toxicology*, Vol. 7
- Kuhlbusch T., Nickel C. (2010): *Emission von Nanopartikeln aus ausgewählten Produkten in ihrem Lebenszyklus*. Im Auftrag des Umweltbundesamtes, Bericht 52/2010
- Kuhlbusch A. J. T., Asbach C., Fissan H., Göhler D., Stintz M. (2011): *Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: A review*. *Particle and Fibre Toxicology*, Vol. 8, p. 22
- Kumar C. (2006): *Nanomaterials: Toxicity, Health and Environmental Issues*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- Larese F. F., D’Agostin F., Crosera M., Adami G., Renzi N., Bovenzi M., Maina G. (2009): *Human skin penetration of silver nanoparticles through intact and damaged skin*. *Toxicology*, Vol. 255, p. 33-37

- Lee K.J., Nallathamby P.D., Browning L.M., Osgood C.J., Xu X.H. (2007): *In Vivo Imaging of Transport and Biocompatibility of Single Silver Nanoparticles in Early Development of Zebrafish Embryos*. ACS Nano, Vol. 1, p.133-43
- Li C., Liu S., Zhu Y. (2010): *Determination of the ultrafine particle collection efficiency of a Nanometer Aerosol Sampler*. Aerosol Science and Technology, Vol. 44, p. 1027-1041
- Lutz H., Brückman R., Koch M. (2009): *Nanotechnologie auf Textilien - Chancen nutzen und Risiken minimieren*. Melliand Textilberichte – European Textile Journal, 90. Jhg. (1-2), S. 39-41
- Martens S., Eggers B., Evertz E. (2010): *Untersuchung des Einsatzes von Nanomaterialien im Umweltschutz*. Texte Nr. 34/2010. Im Auftrag des Umweltbundesamtes, Dessau-Roßlau
- Matson U, Ekberg LE, Afshari A (2004): *Measurement of Ultrafine Particles: a Comparison of Two Handheld Condensation Particle Counters*. Aerosol Science and Technology, Vol. 38, p. 487-495
- Merkus H. G. (2009): *Particle Size Measurements: Fundamentals, Practice, Quality*. Particle Technology Series Vol. 17, Springer Netherlands, 1. Auflage
- Morones J. R., Elechiguerra J. L., Camacho A., Holt K., Kouri J. B., Ramírez J. T., Yacaman M. J. (2005): *The bactericidal effect of nanosilver particles*. Nanotechnology, Vol. 16, p. 2346-2353
- Nanosilberpartikel (2012): <http://www.nanosilver-project.info>
- Navarro E., Piccapietra F., Wagner B., Marconi F., Kaegi R., Odzak N., Sigg L., Behra R (2008): *Toxicity of silver nanoparticles to Chlamydomonas reinhardtii*. Environmental Science and Technology, Vol. 42, p. 8959–8964
- Quadros M. E., Marr L. C. (2011): *Silver Nanoparticles and Total Aerosols Emitted by Nanotechnology-Related Consumer Spray Products*. Environmental Science and Technology, Vol. 45, p. 10713–10719
- ras (2012): Persönliche Information durch J. Zach (rent a scientist GmbH, Regensburg) am 10.04.2012
- Ratte, H. T. (1999): *Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: a review*. Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 18, p. 89–108
- REACH-Verordnung: Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006; Amtsblatt der Europäischen Union L 396 vom 30.12.2006, S. 1-851
- Reumann R.-D. (2000): *Prüfverfahren in der Textil- und Bekleidungstechnik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- SCENIHR, Scientific Committee on Emerging and Newly-Identified Health Risks (2010): *Scientific Basis for the Definition of the Term „nanomaterial“*. online unter http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/emerging/docs/scenih_r_o_032.pdf
- Scherzberg A. & Wendorff J. (2008): *Nanotechnologie: Grundlagen, Anwendungen, Risiken, Regulierung*. De Gruyter, Berlin
- Schneider T., Brouwer D. H., Koponen I. K., Jensen K. A., Fransman W., Van Duuren-Stuurman B., Van Tongeren M., Tielemans E. (2011): *Conceptual model for assessment of inhalation exposure to manufactured nanoparticles*. Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology, Vol. 21, p. 450-463
- Sepeur S., Laryea N., Goedicke S., Gross F. (2008): *Nanotechnologie: Grundlagen und Anwendungen*. Vincentz Network, Hannover

- Som C., Halbeisen M., Köhler A. (2009): *Integration von Nanopartikeln in Textilien - Abschätzungen zur Stabilität entlang des textilen Lebenszyklus*, Projektbericht im Rahmen von „NanoSafe Textiles“, EMPA (Swiss Federal Laboratories for Materials Science & Technology). online unter http://www.empa.ch/plugin/template/empa/*78398/---/NanoSafeTextiles_5.pdf
- Som C., Wick P., Krug H., Nowack B. (2011): *Environmental and health effects of nanomaterials in nanotextiles and facade coatings*. Environment International, Vol. 37, p. 1131-1142
- Sumowski C. V., Köhler M., Siemers U., Weis N. (2011): *Freisetzung von Silbernanopartikeln aus Textilien – Erfassung und Charakterisierung in Luft, Staub und Abrieb*. Poster auf dem Clustertreffen der BMBF-Fördermaßnahmen NanoCare und NanoNature (DaNa) am 10. Und 11. Mai 2011 in Frankfurt/Main
- Sung J. H., Ji J. H., Park J. D., Yoon J. U., Kim D. S., Jeon K. S., Song M. Y., Jeong J., Han B. S., Han J. H., Chung Y. H., Chang H. K., Lee J. H., Cho M. H., Kelman B. J., Yu I. J. (2009): *Subchronic Inhalation Toxicity of Silver Nanoparticles*. Toxicological Sciences, Vol. 108, p. 452-61
- TSI (2012): Persönliche Information durch Hr. Kykal (TSI GmbH, Deutschland) am 16.05.12
- UMSICHT – „Abschätzung der Umweltgefährdung durch Silber-Nanomaterialien: vom chemischen Partikel bis zum technischen Produkt“ (2012): <http://www.umsicht.uni-bremen.de>
- VERORDNUNG (EU) Nr. 1169/2011,
<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:304:0018:0063:DE:PDF>
- Vorbau M., Hillemann L., Stintz M. (2009): *Method for the characterization of the abrasion induced nanoparticle release into air from surface coatings*. Journal of Aerosol Science, Vol. 40, p. 209-217
- Wijnhoven, S. W. P., Peijnenburg, W. J. G. M., 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. und Geertsma, R. E. (2009): *Nano-silver – a review of available data and knowledge gaps in human and environmental risk assessment*. Nanotoxicology, Vol. 3, Nr. 2, p. 109-138
- WWC (2011): Woodrow Wilson International Center for Scholars, Washington, D.C./USA – „Project on Emerging Nanotechnologies“; internationale Datenbank für Nanotechnologie-basierten Verbrauchsprodukte. online unter http://www.nanotechproject.org/inventories/consumer/analysis_draft
- Zhu Y., Yu N., Kuhn T. Hinds W. C. Field (2006): *Comparison of P-Trak and Condensation Particle Counters*. Aerosol Science and Technology, Vol. 40, p. 422–430

8. Anhang

Anhang 1a: REM-Auswertung für niedrige TiO₂-Konzentration (ca. 2.000-3.000 P/cm³) - Partikelgrößenverteilung mit Länge-/Breite-Verhältnissen

Tab. 6: Niedrige TiO₂-Konz., ohne Auflader, 15 min., 6 Bildfelder

Partikelgröße (nm)	Aggl./Länge	Aggl./Breite	Aggl./Durchschnitt
< 50	-	-	-
50-100	-	-	-
100-200	1	7	2
200-300	3	2	4
300-400	3	2	4
400-500	4	1	2
500-600	1		-
600-700	1	1	1

Tab. 7: Niedrige TiO₂-Konz., mit Auflader, 15 min., 6 Bildfelder

Partikelgröße (nm)	Aggl./Länge	Aggl./Breite	Aggl./Durchschnitt
< 50	-	-	-
50-100	-	2	1
100-200	3	8	6
200-300	10	12	11
300-400	6	2	3
400-500	2	2	4
500-600	4	-	1
600-700	1	-	-

Tab. 8: Niedrige TiO₂-Konz., mit Auflader, 30 min., 6 Bildfelder

Partikelgröße (nm)	Aggl./Länge	Aggl./Breite	Aggl./Durchschnitt
< 50	-	-	-
50-100	-	2	-
100-200	3	20	6
200-300	12	10	20
300-400	12	4	9
400-500	7	-	1
500-600	2	-	-
600-700	-	-	-

Tab. 9: Niedrige TiO₂-Konz., mit Auflader, 60 min., 6 Bildfelder

Partikelgröße (nm)	Aggl./Länge	Aggl./Breite	Aggl./Durchschnitt
< 50	-	-	-
50-100	-	1	-
100-200	5	18	9
200-300	16	16	22
300-400	11	8	5
400-500	6	8	11
500-600	8	1	5
600-700	6	-	-

Anhang 1b: REM-Auswertung für hohe TiO₂-Konzentration (ca. 10.000 P/cm³)
- Partikelgrößenverteilung mit Länge-/Breite-Verhältnissen

Tab. 10: Hohe TiO₂-Konz., ohne Auflader, 15 min., 6 Bildfelder

Partikelgröße (nm)	Aggl./Länge	Aggl./Breite	Aggl./Durchschnitt
< 50	-	-	-
50-100	-	6	2
100-200	14	20	18
200-300	12	6	8
300-400	3	4	5
400-500	5	1	3
500-600	4	2	3
600-700	1	-	-

Tab. 11: Hohe TiO₂-Konz., mit Auflader, 15 min. (1. Messung), 6 Bildfelder

Partikelgröße (nm)	Aggl./Länge	Aggl./Breite	Aggl./Durchschnitt
< 50	-	1	-
50-100	-	7	2
100-200	12	19	16
200-300	14	6	10
300-400	3	3	6
400-500	7	1	3
500-600	1	-	-
600-700	-	-	-

Tab. 12: Hohe TiO₂-Konz., mit Auflader, 15 min. (2. Messung), 6 Bildfelder

Partikelgröße (nm)	Aggl./Länge	Aggl./Breite	Aggl./Durchschnitt
< 50	-	-	-
50-100	-	16	-
100-200	29	41	43
200-300	25	12	15
300-400	12	4	15
400-500	7	1	1
500-600	1	-	-
600-700	1	1	1

Tab. 13: Hohe TiO₂-Konz., mit Auflader, 15 min. (3. Messung), 6 Bildfelder

Partikelgröße (nm)	Aggl./Länge	Aggl./Breite	Aggl./Durchschnitt
< 50	-	-	-
50-100	-	16	2
100-200	25	38	39
200-300	29	12	20
300-400	12	4	7
400-500	2	-	2
500-600	3	1	1
600-700	-	-	-
700-800	-	1	-
800-900	-	-	1
900-1000	1	-	-

Anhang 2a: Abrieb Baumwolle - Partikelanzahlkonzentrationen (UPC)

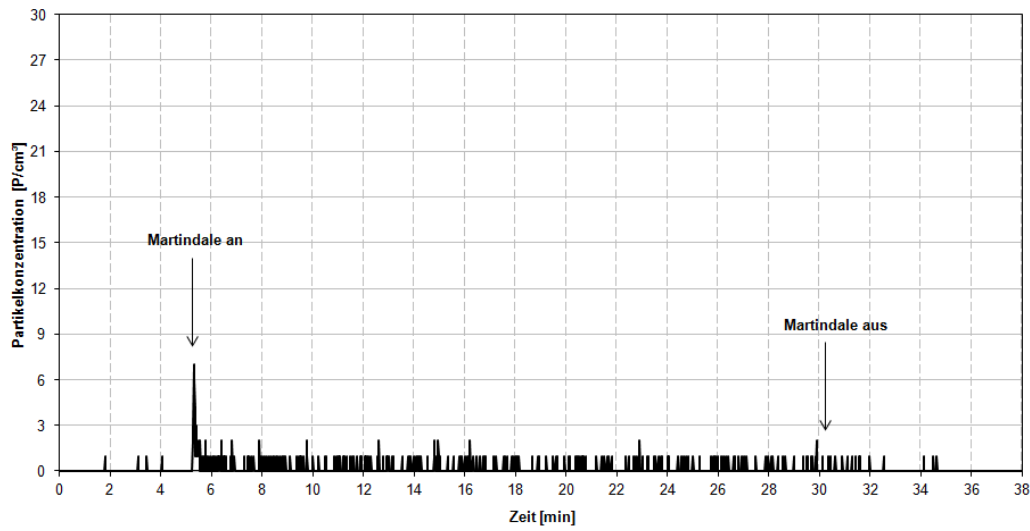


Abb. 50a: Abrieb der Baumwolle, unausgerüstet (1. Messung) - Partikelanzahlkonz. (UPC)

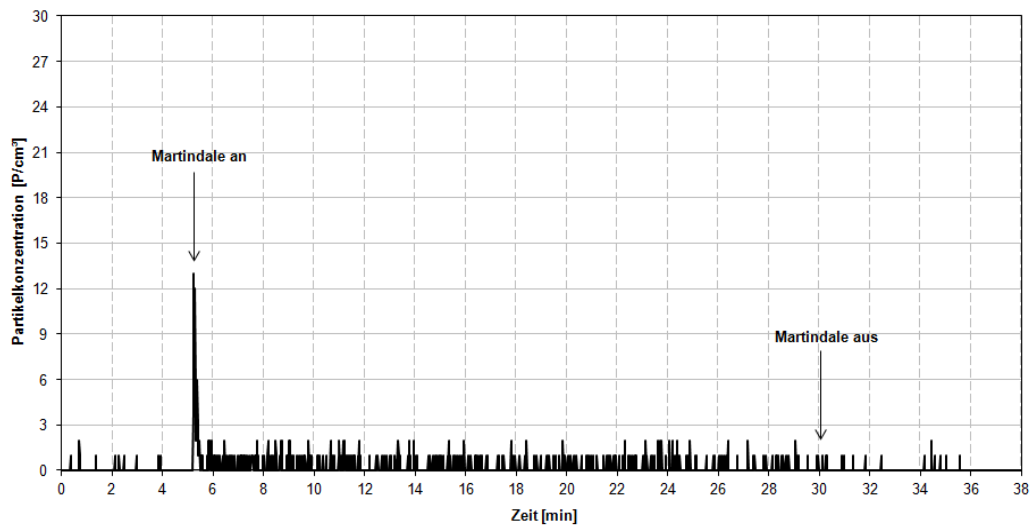


Abb. 50b: Abrieb der Baumwolle, unausgerüstet (2. Messung) - Partikelanzahlkonz. (UPC)

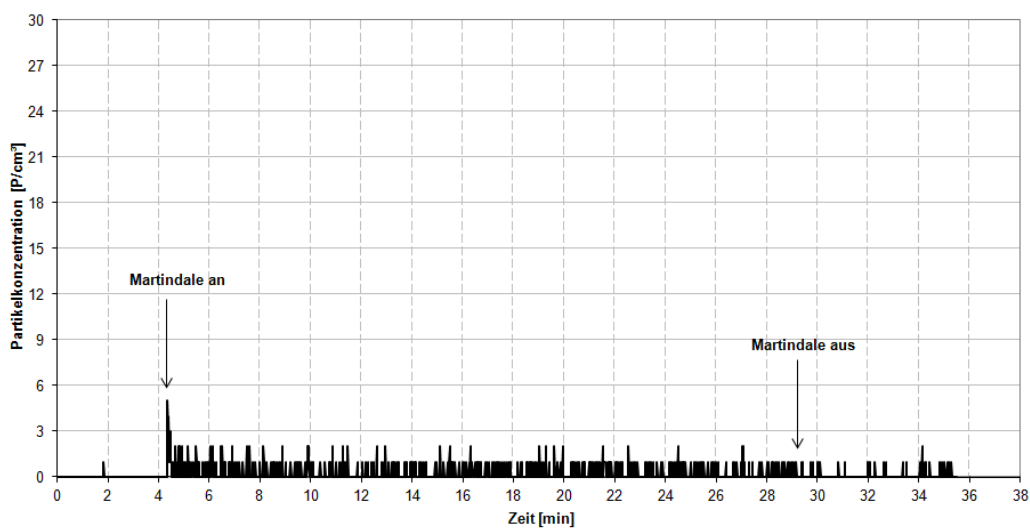


Abb. 30c: Abrieb der Baumwolle, unausgerüstet (3. Messung) - Partikelanzahlkonz. (UPC)

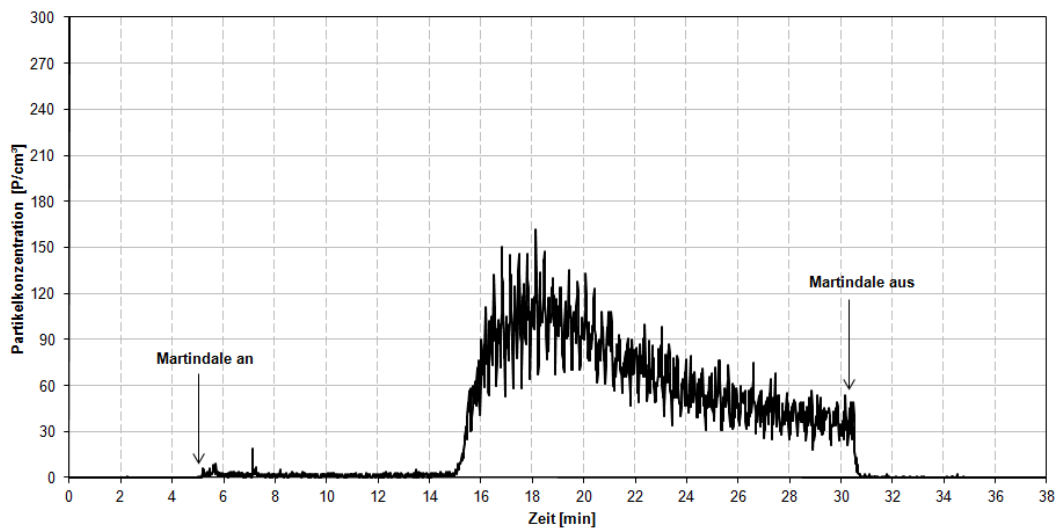


Abb. 51a: Abrieb der Baumwolle, voll ausgerüstet (1. Messung) - Partikelanzahlkonz. (UPC)

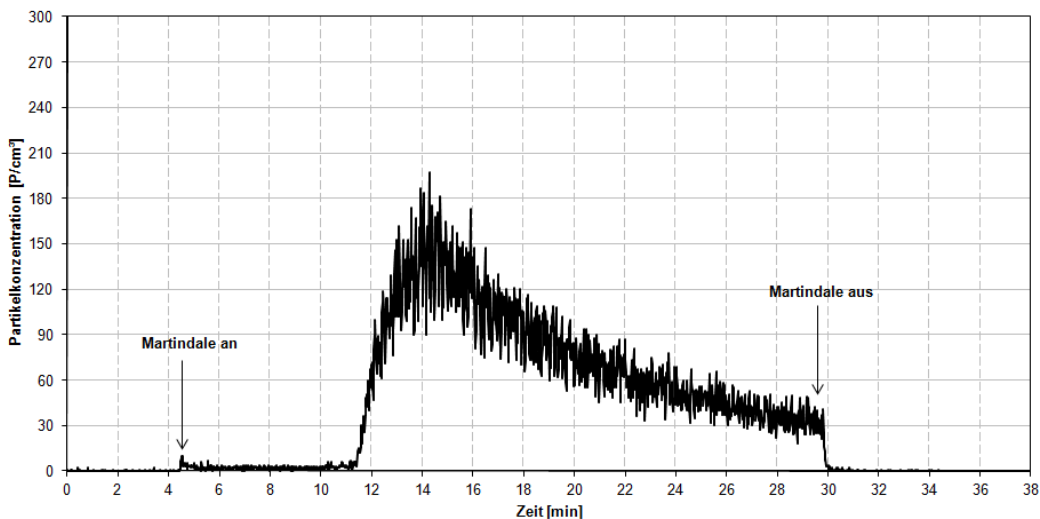


Abb. 51b: Abrieb der Baumwolle, voll ausgerüstet (2. Messung) - Partikelanzahlkonz. (UPC)

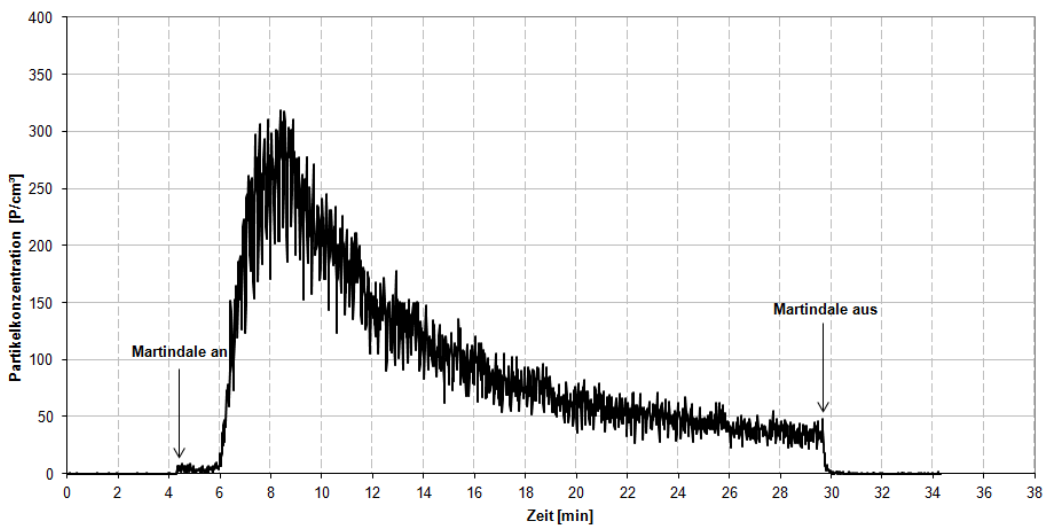


Abb. 51c: Abrieb der Baumwolle, voll ausgerüstet (3. Messung) - Partikelanzahlkonz. (UPC)

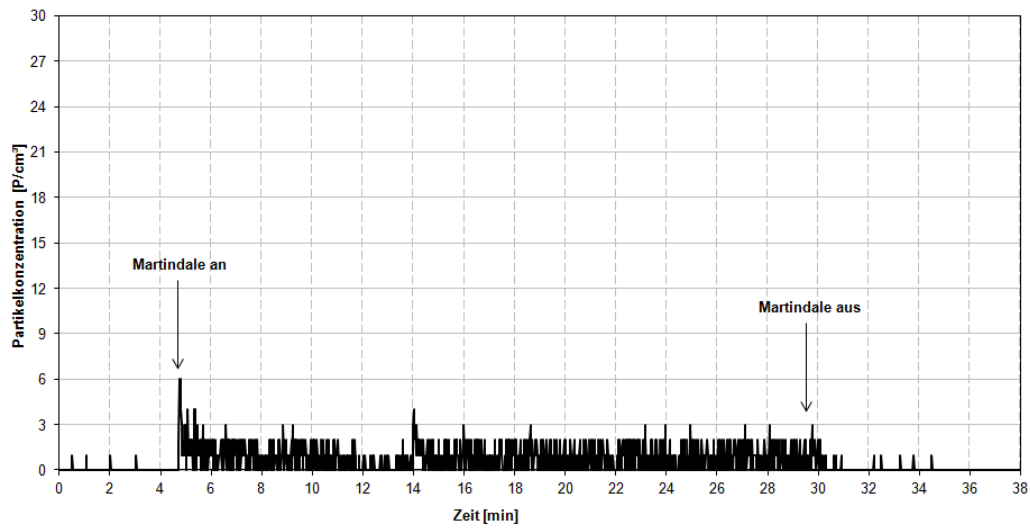


Abb. 52a: Abrieb der Baumwolle, nur Binder (1. Messung) - Partikelanzahlkonz. (UPC)

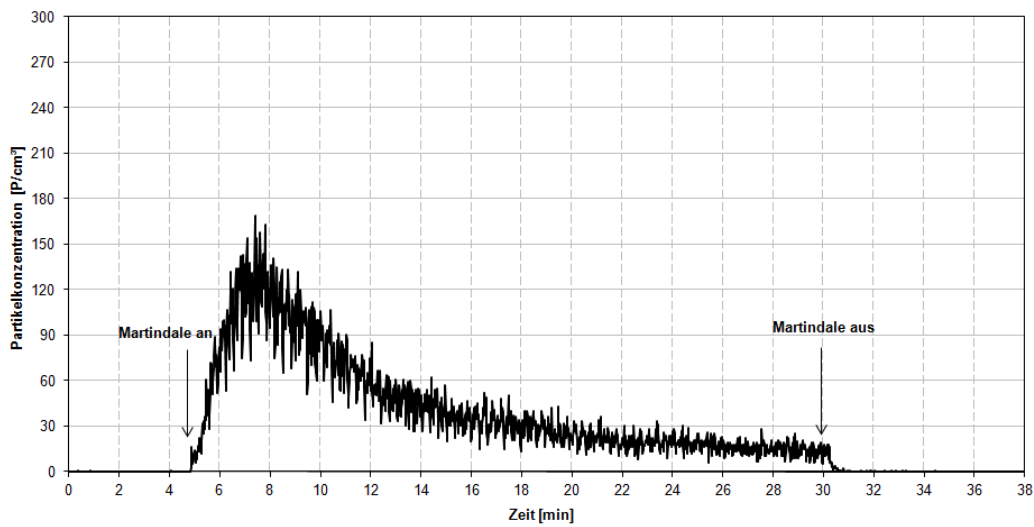


Abb. 52b: Abrieb der Baumwolle, nur Binder (2. Messung) - Partikelanzahlkonz. (UPC)

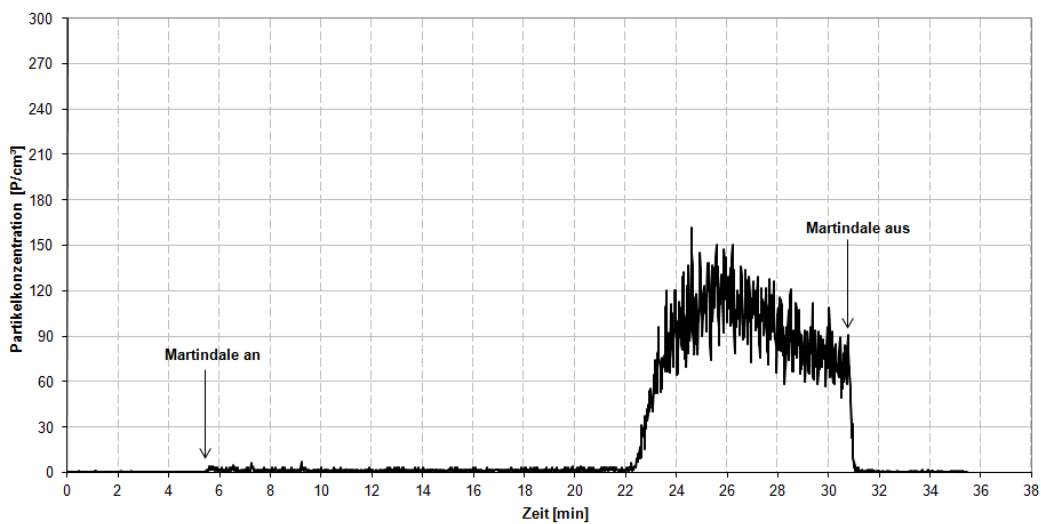


Abb. 52c: Abrieb der Baumwolle, nur Binder (3. Messung) - Partikelanzahlkonz. (UPC)

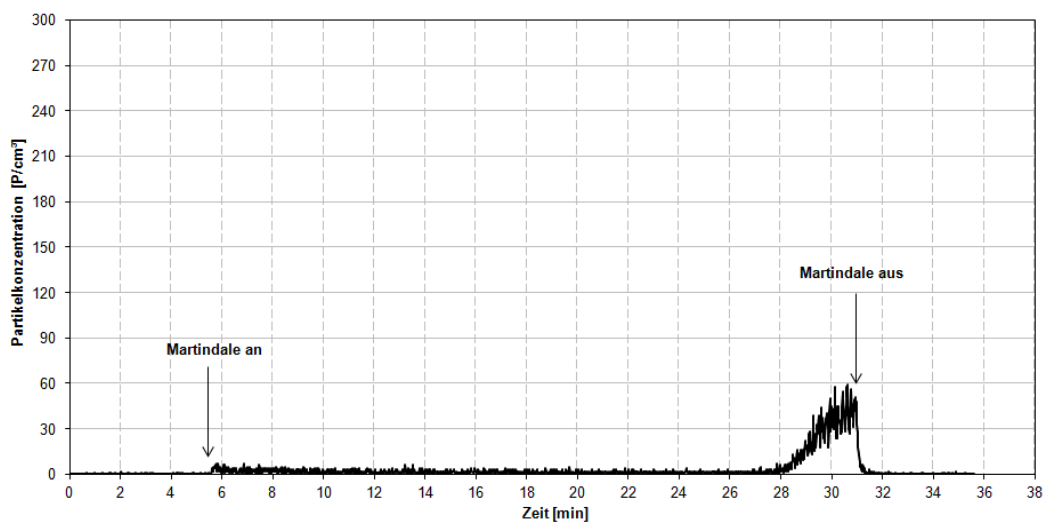


Abb. 53a: Abrieb der Baumwolle, nur AgPURE (1. Messung) - Partikelanzahlkonz. (UPC)

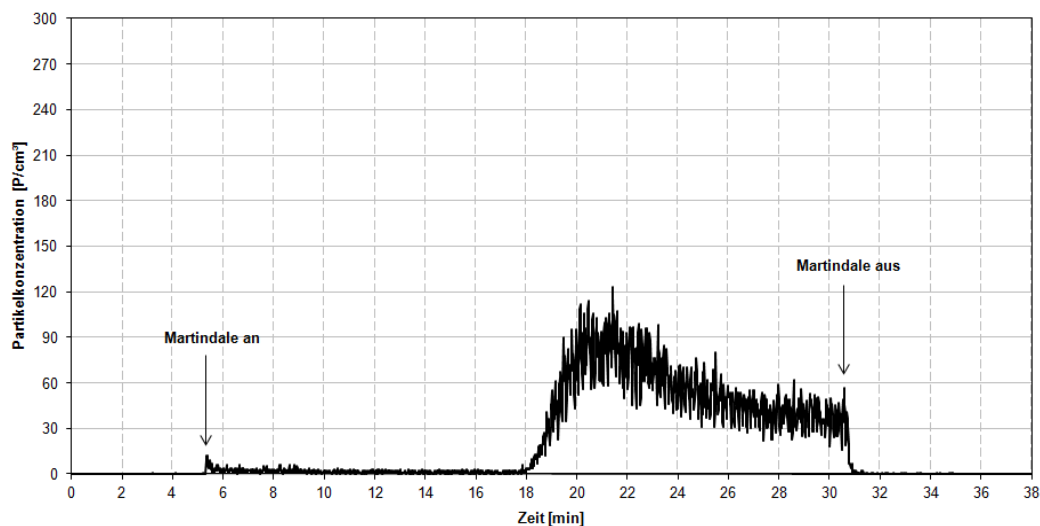


Abb. 53b: Abrieb der Baumwolle, nur AgPURE (2. Messung) - Partikelanzahlkonz. (UPC)

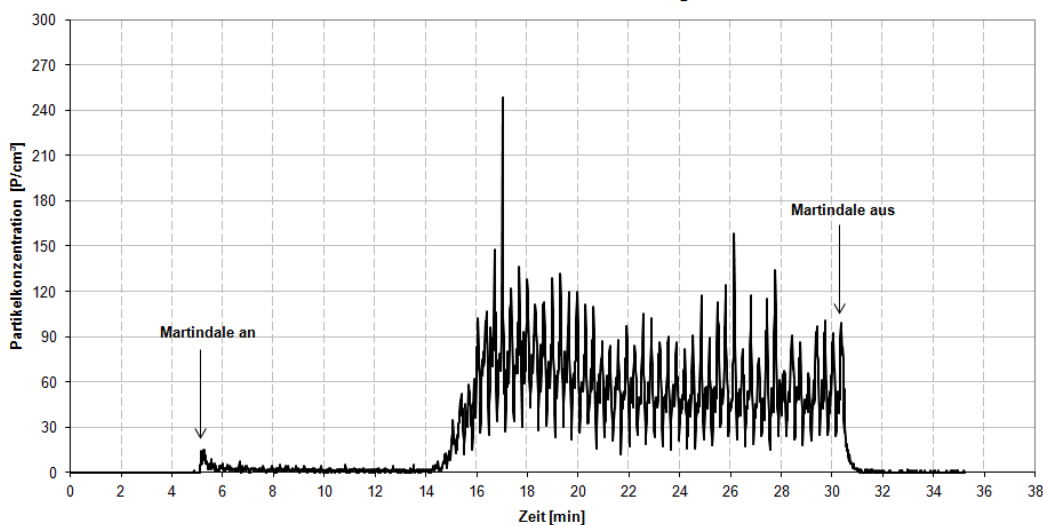


Abb. 53c: Abrieb der Baumwolle, nur AgPURE (3. Messung) - Partikelanzahlkonz. (UPC)

Anhang 2b: Abrieb Polyester – Partikelanzahlkonzentrationen (UPC)

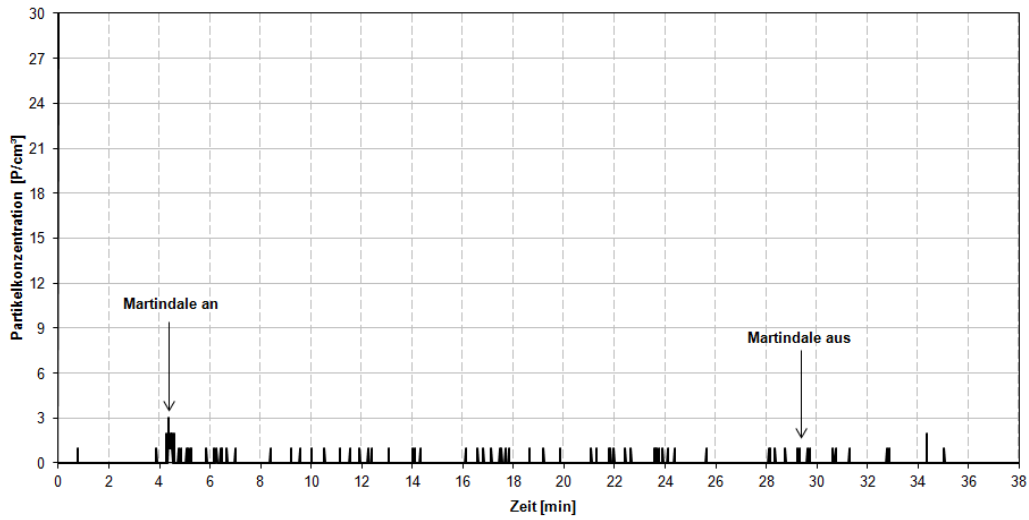


Abb. 54a: Abrieb des Polyesters, unausgerüstet (1. Messung) - Partikelanzahlkonz. (UPC)

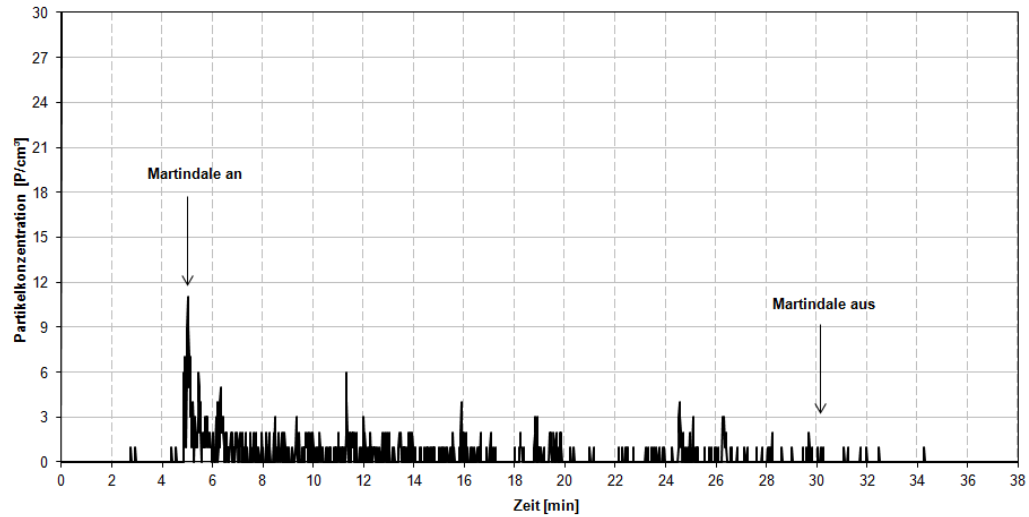


Abb. 54b: Abrieb des Polyesters, unausgerüstet (2. Messung) - Partikelanzahlkonz. (UPC)

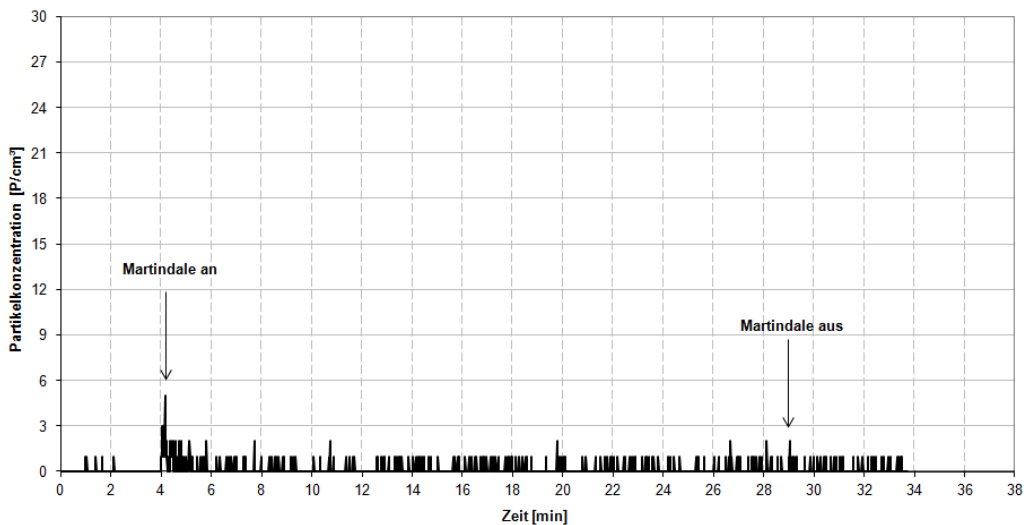


Abb. 54c: Abrieb des Polyesters, unausgerüstet (3. Messung) - Partikelanzahlkonz. (UPC)

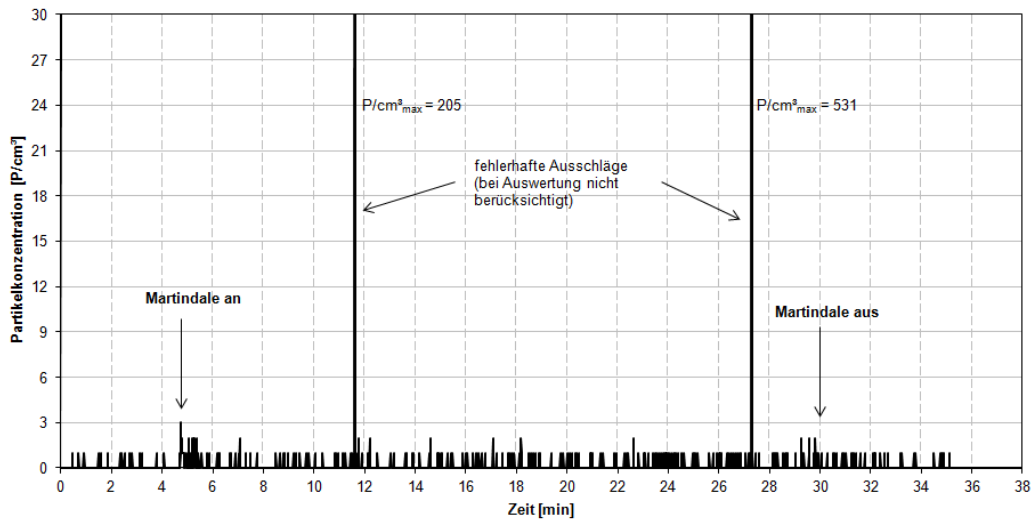


Abb. 55a: Abrieb des Polyesters, voll ausgerüstet (1. Messung) - Partikelanzahlkonz. (UPC)

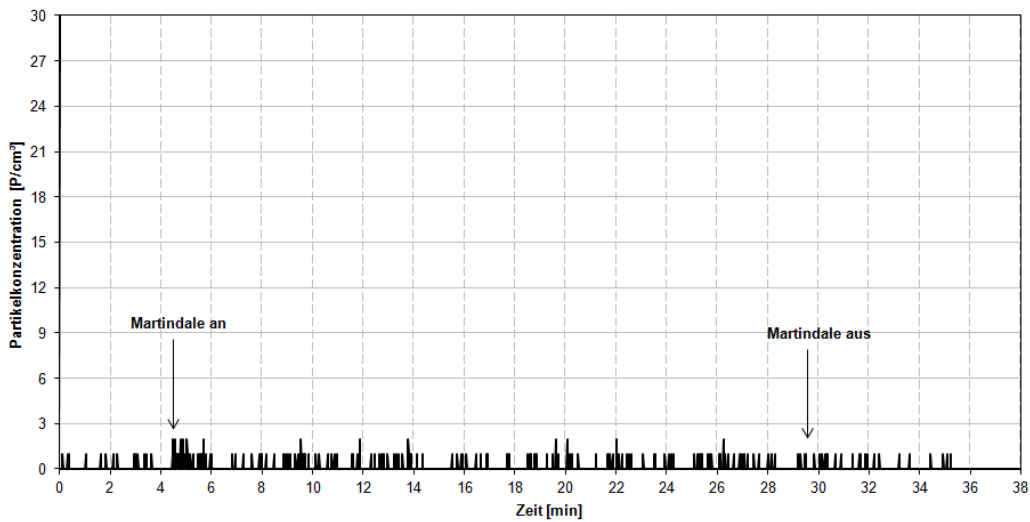


Abb. 55b: Abrieb des Polyesters, voll ausgerüstet (2. Messung) - Partikelanzahlkonz. (UPC)

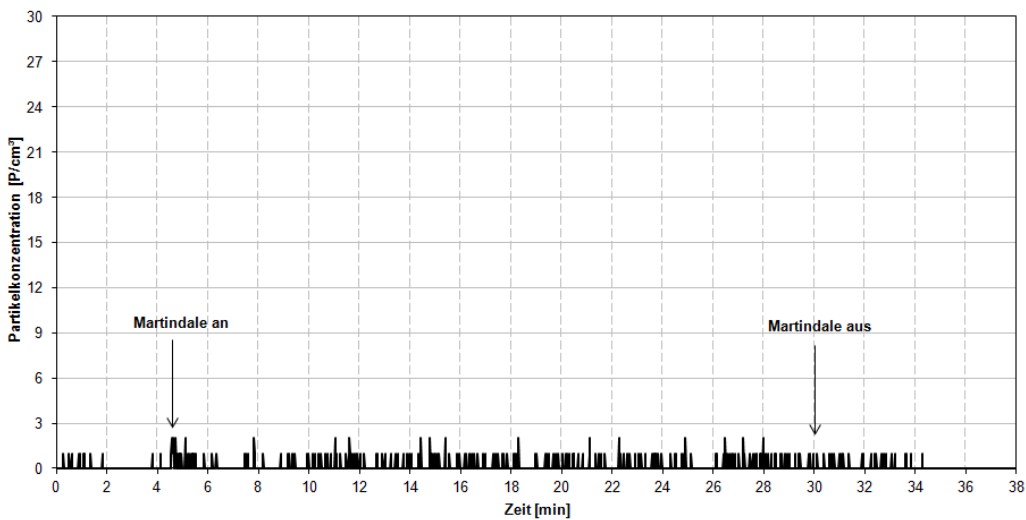


Abb. 55c: Abrieb des Polyesters, voll ausgerüstet (3. Messung) - Partikelanzahlkonz. (UPC)

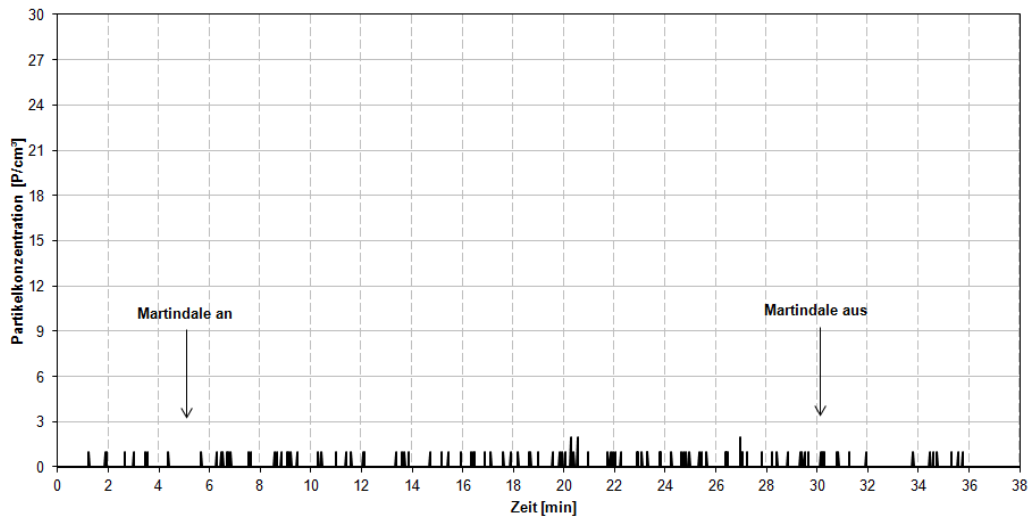


Abb. 56a: Abrieb des Polyesters, nur Binder (1. Messung) - Partikelanzahlkonz. (UPC)

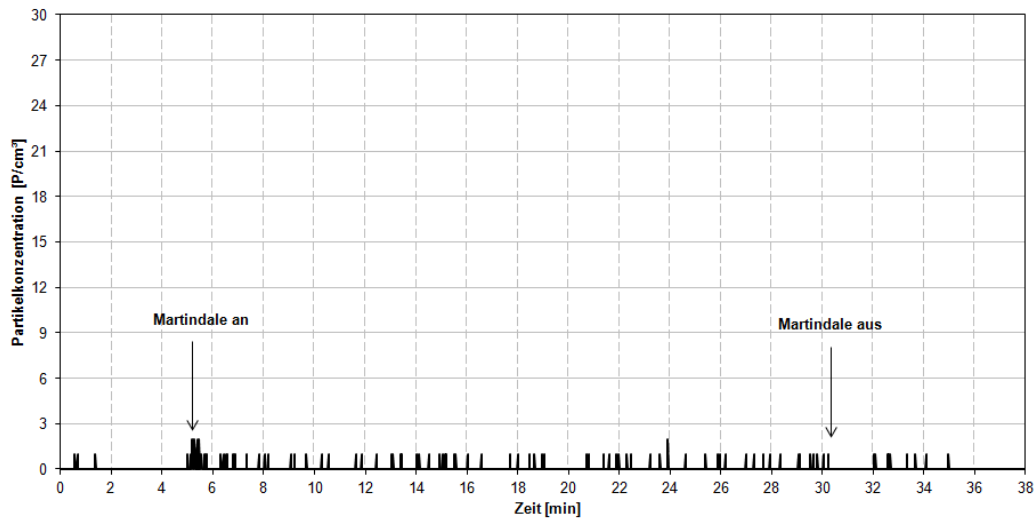


Abb. 56b: Abrieb des Polyesters, nur Binder (2. Messung) - Partikelanzahlkonz. (UPC)

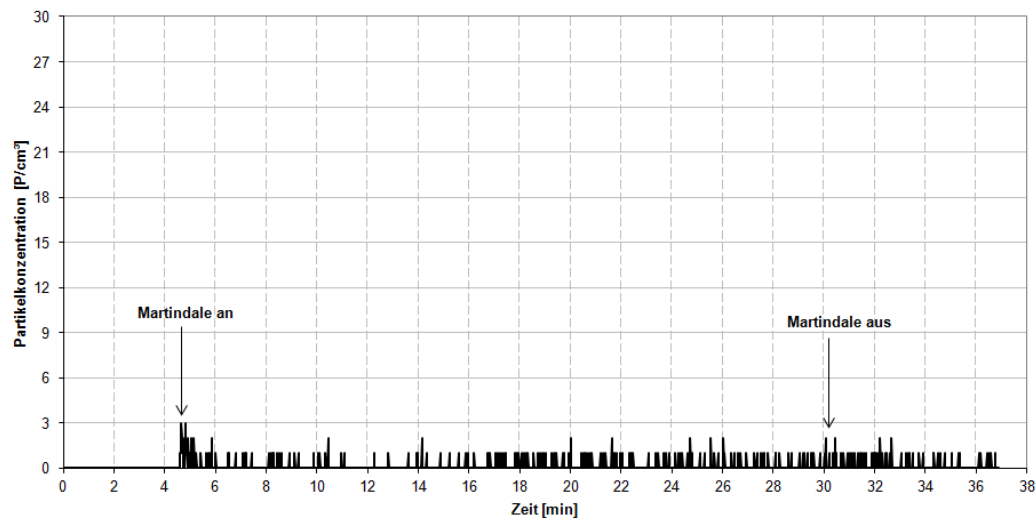


Abb. 56c: Abrieb des Polyesters, nur Binder (3. Messung) - Partikelanzahlkonz. (UPC)

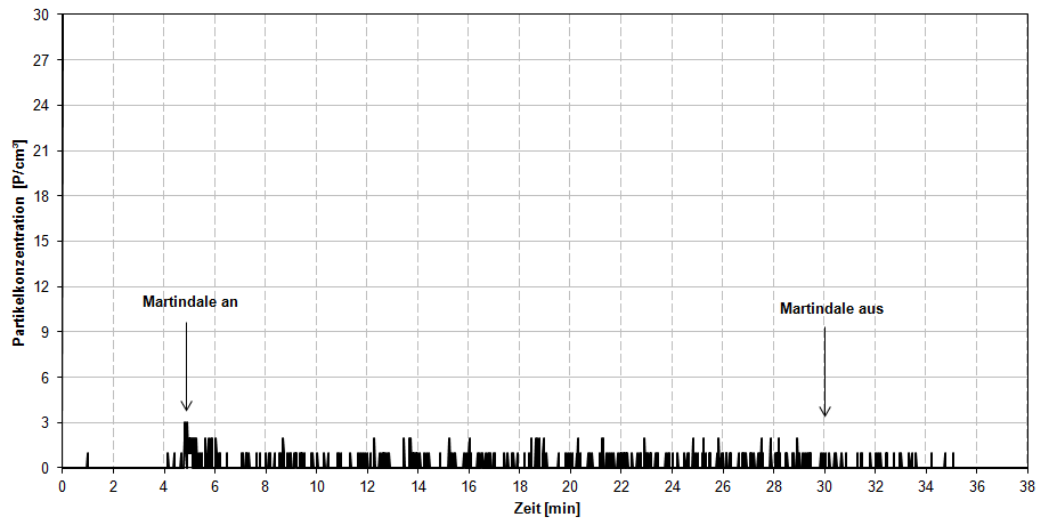


Abb. 57a: Abrieb des Polyesters, nur AgPURE (1. Messung) - Partikelanzahlkonz. (UPC)

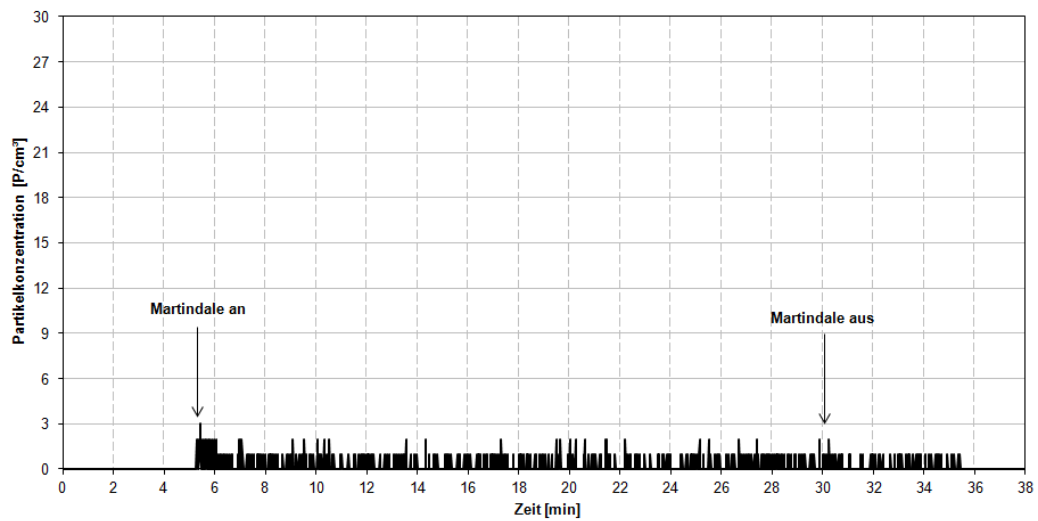


Abb. 57b: Abrieb des Polyesters, nur AgPURE (2. Messung) - Partikelanzahlkonz. (UPC)

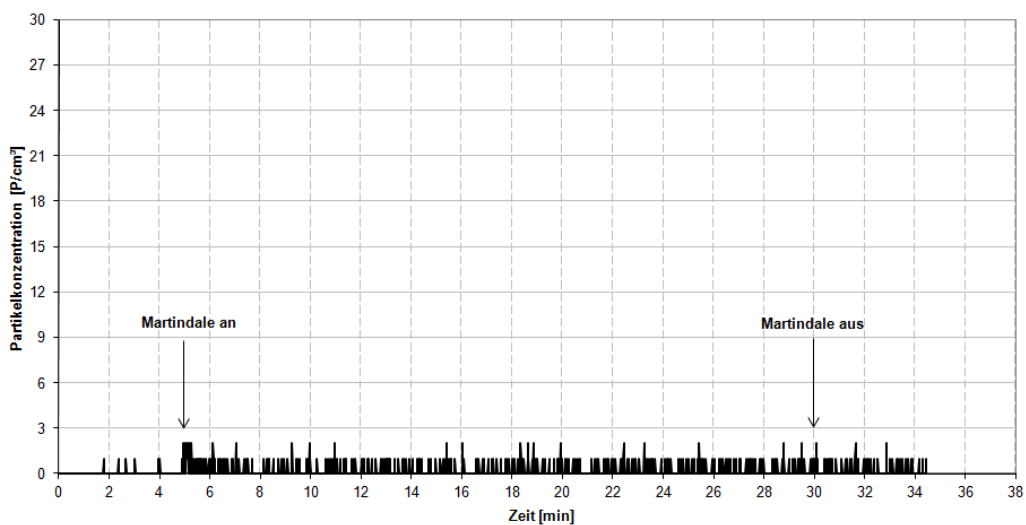


Abb. 57c: Abrieb des Polyesters, nur AgPURE (3. Messung) - Partikelanzahlkonz. (UPC)

Anhang 3a: Abrieb Baumwolle – Gesamtpartikelzahlen der Einzelmessungen



Abb. 58: Gesamtpartikelzahlen - Abrieb Baumwolle, unausgerüstet.

Versuchszeiten: 1. Messung: 26,7 min., 2. Messung: 25,07 min., 3. Messung: 25,75 min

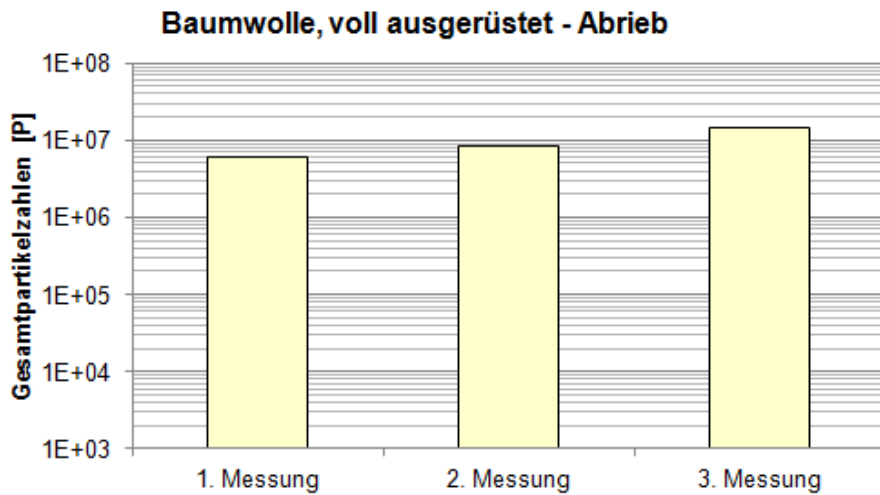


Abb. 59: Gesamtpartikelzahlen - Abrieb Baumwolle, voll ausgerüstet.

Versuchszeiten: 1. Messung: 26,85 min., 2. Messung: 26,8 min., 3. Messung: 26,38 min.

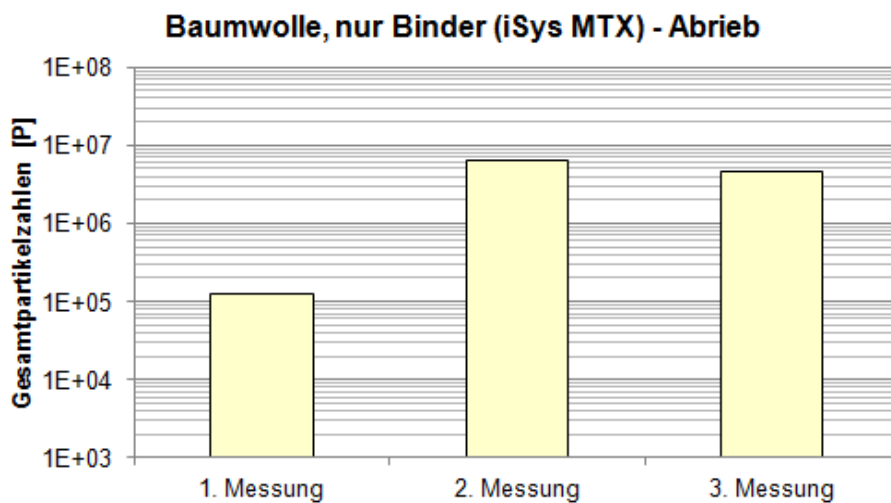


Abb. 60: Gesamtpartikelzahlen - Abrieb Baumwolle, nur Binder.

Versuchszeiten: 1. Messung: 26,2 min., 2. Messung: 27,05 min., 3. Messung: 27,3 min.

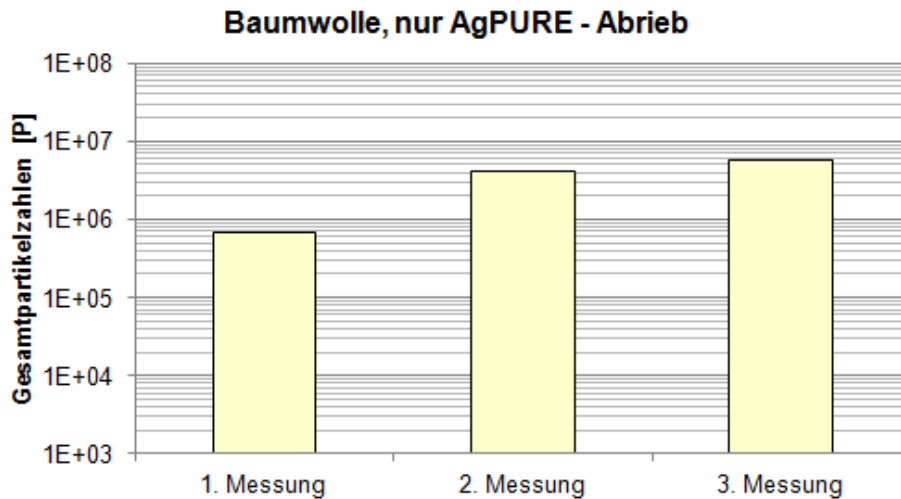


Abb. 61: Gesamtpartikelzahlen - Abrieb Baumwolle, nur AgPURE.
Versuchszeiten: 1. Messung: 27,25 min., 2. Messung: 26,52 min., 3. Messung: 26,93 min.

Anhang 3b: Gesamtpartikelzahlen - Polyester, Einzelmessungen

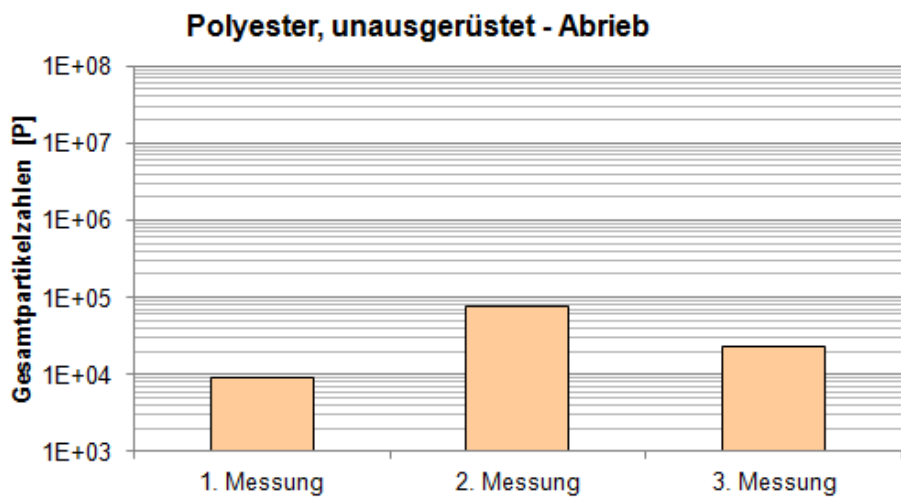


Abb. 62: Gesamtpartikelzahlen - Abrieb Polyester, unausgerüstet.
Versuchszeiten: 1. Messung: 25,45 min., 2. Messung: 25,42 min.; 3. Messung: 25,32 min.

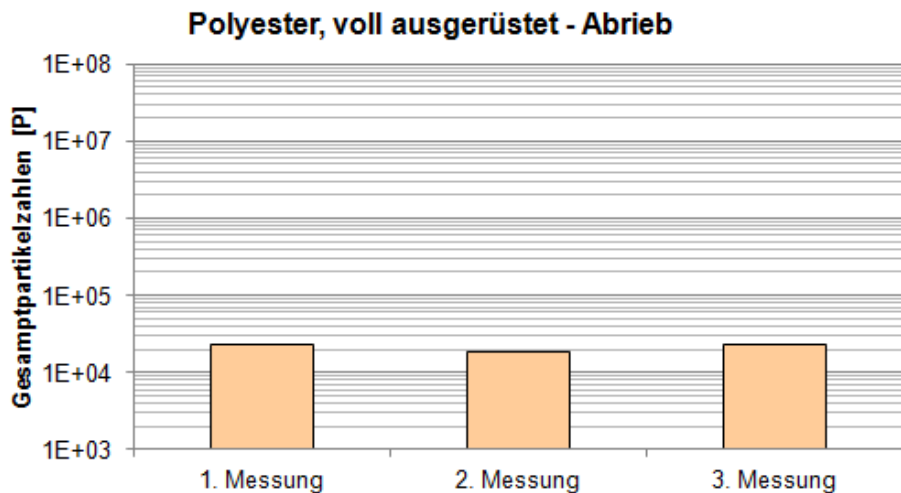


Abb. 63: Gesamtpartikelzahlen - Abrieb Polyester, voll ausgerüstet.
Versuchszeiten: 1. Messung: 27,08 min., 2. Messung: 26,43 min., 3. Messung: 26,85 min.

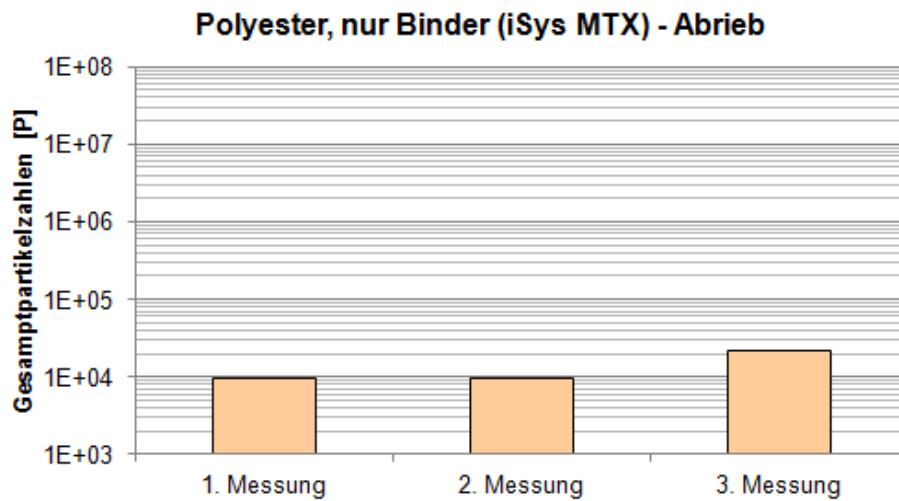


Abb. 64: Gesamtpartikelzahlen - Abrieb Polyester, nur Binder.
Versuchszeiten: 1. Messung: 25,83 min., 2. Messung: 25,23 min., 3. Messung: 28,07 min.

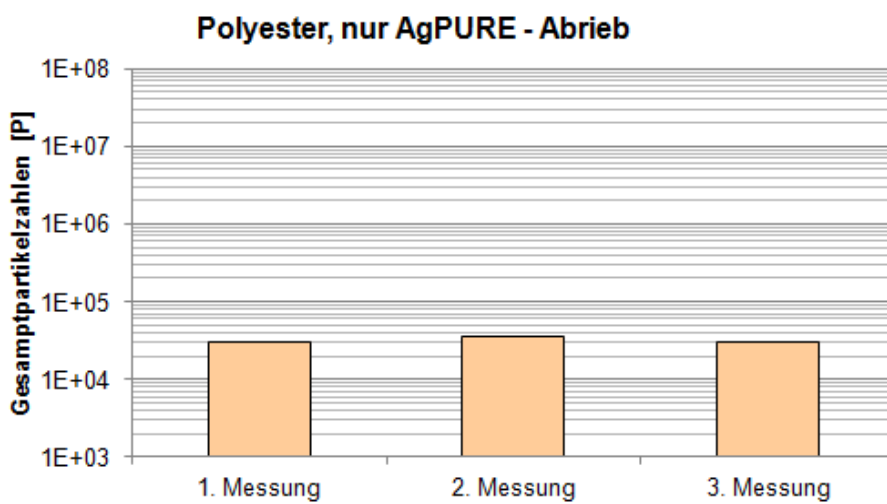


Abb. 65: Gesamtpartikelzahlen - Abrieb Polyester, nur AgPURE.
Versuchszeiten: 1. Messung: 26,07 min., 2. Messung: 25,8 min., 3. Messung: 25,22 min.

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende wissenschaftliche Abschlussarbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ort, Datum: _____

Unterschrift: _____