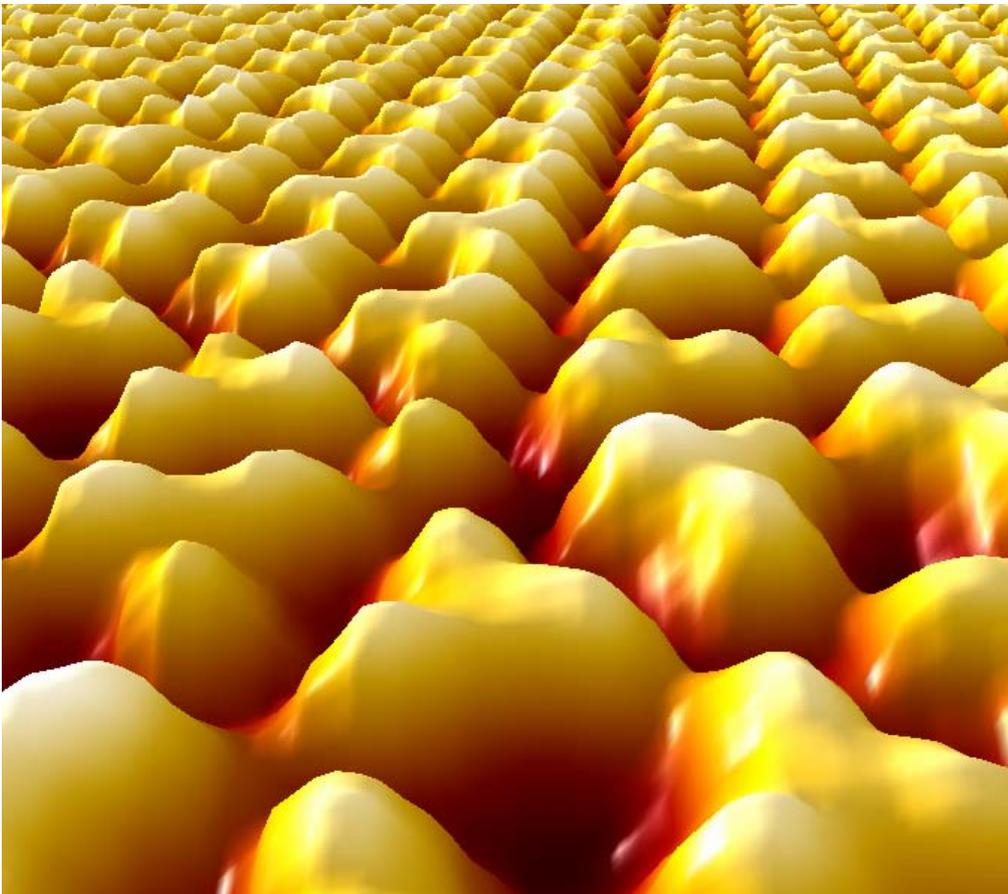


# **Nanomaterialien in Textilien: Umwelt-, Gesundheits- und Sicherheits-Aspekte**

Fokus: synthetische Nanopartikel



**19. März 2010**

**Claudia Som, Bernd Nowack, Peter Wick, Harald Krug**

Dieser Bericht wurde erstellt im Rahmen des Projektes « NanoSafe Textiles », das vom TVS Textilverband Schweiz und der Empa finanziert wird.

Kontaktadresse:

Claudia Som

Technology and Society Lab

Empa Swiss Federal Laboratory for Materials Testing and Research

Lerchenfeldstrasse 5

CH-9014 St. Gallen

[claudia.som@empa.ch](mailto:claudia.som@empa.ch)

Kommentare bitte an: [claudia.som@empa.ch](mailto:claudia.som@empa.ch)

Download PDF unter [www.empa.ch/nanosafetextiles](http://www.empa.ch/nanosafetextiles) (keine gedruckte Fassung erhältlich)

Zitiervorschlag

Som C., Nowack B., Wick P., Krug H.: Nanomaterialien in Textilien: Umwelt-, Gesundheits- und Sicherheits-Aspekte, Fokus: synthetische Nanopartikel. Empa und TVS Textilverband Schweiz, St. Gallen 2010.

Titelbild: K. H. Ernst, R. Fasel

© Empa 2010

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Ziel.....</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>4</b>
2.1	Was sind Nanotechnologien und welche Möglichkeiten bieten sie?.....	4
2.2	Synthetische Nanopartikel.....	8
2.3	Unsicherheiten und Risiko.....	9
2.4	Kontakt- und Aufnahmewege .....	12
2.5	Agglomeration und Aggregation von synthetischen Nanopartikeln.....	13
2.6	Löslichkeit der synthetischen Nanopartikel .....	14
2.7	Regulierung .....	15
<b>3</b>	<b>Methodisches Vorgehen .....</b>	<b>16</b>
<b>4</b>	<b>Nanomaterialien und mögliche Auswirkungen auf Umwelt und Gesundheit .....</b>	<b>17</b>
4.1	Silber (Ag).....	17
4.1.1	Form und Funktion in Textilien .....	17
4.1.2	Umwelt und technische Systeme .....	18
4.1.3	Humantoxizität.....	19
4.2	Zinkoxid (ZnO).....	20
4.2.1	Form und Funktion in Textilien .....	20
4.2.2	Umwelt und technische Systeme .....	21
4.2.3	Humantoxizität.....	21
4.3	Siliziumdioxid (SiO <sub>2</sub> ).....	22
4.3.1	Form und Funktion in Textilien .....	22
4.3.2	Umwelt und technische Systeme .....	23
4.3.3	Humantoxizität.....	23
4.4	Titandioxid (TiO <sub>2</sub> ).....	24
4.4.1	Form und Funktion in Textilien .....	24
4.4.2	Umwelt und technische Systeme .....	24
4.4.3	Humantoxizität.....	26
4.5	Aluminium(hydr)oxide.....	26
4.5.1	Form und Funktion in Textilien .....	26
4.5.2	Umwelt und technische Systeme .....	27
4.5.3	Humantoxizität.....	27
4.6	Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT).....	28
4.6.1	Form und Funktion in Textilien .....	28
4.6.2	Umwelt und technische Systeme .....	29

4.6.3	Humantoxizität .....	29
4.7	Carbon Black (CB).....	31
4.7.1	Form und Funktion in Textilien .....	31
4.7.2	Umwelt und technische Systeme .....	31
4.7.3	Humantoxizität .....	31
4.8	Schichtsilikate (z.B. Montmorillonit).....	32
4.8.1	Form und Funktion in Textilien .....	32
4.8.2	Umwelt und technische Systeme .....	32
4.8.3	Humantoxizität .....	32
4.9	Weitere: Kupfer (Cu), Gold (Au), Eisen(hydr)oxide, Polypyrol, Polyanilin.....	33
4.9.1	Form und Funktion in Textilien .....	33
4.9.2	Umwelt und technische Systeme .....	33
4.9.3	Humantoxizität .....	34
<b>5</b>	<b>Schlussfolgerungen .....</b>	<b>35</b>
5.1	Generelle Schlussfolgerungen bezüglich Umwelt- und Gesundheitsaspekte der synthetischen Nanopartikel.....	35
5.2	Umwelt, Gesundheit, Sicherheit: „EHS – Cockpit“ .....	35
<b>6</b>	<b>Ausblick.....</b>	<b>39</b>
6.1	Prioritäten für weitere Forschung .....	39
6.2	Wert der Begleitforschung .....	40
6.3	Das Engagement der Empa .....	40
	<b>Danksagung .....</b>	<b>41</b>
	<b>Literatur .....</b>	<b>42</b>
	<b>Glossar .....</b>	<b>52</b>

# 1 Ziel

Synthetische Nanomaterialien (vor allem synthetische Nanopartikel) sind Gegenstand internationaler Risikodebatten. Es gibt wissenschaftliche Hinweise, dass synthetische Nanopartikel die Gesundheit und Umwelt gefährden könnten [1-5]. Dieser Bericht soll den Stand des Wissens über Risiken der synthetischen Nanopartikel - die im Moment von der Textilindustrie erforscht und zum Teil schon verwendet werden - für die Umwelt und Gesundheit darlegen. In diesem Bericht wird ausschließlich auf die gezielt hergestellten Nanopartikel (synthetische Nanopartikel, NP) eingegangen. Ultrafeine Partikel, wie sie aus Verbrennungsprozessen in die Umwelt abgegeben werden (z.B. Verkehr, Heizung) oder direkt in der Umwelt entstehen können (z.B. Waldbrände, Vulkanausbrüche etc.), sind hier nicht Gegenstand der Betrachtung.

## 2 Einleitung

### 2.1 Was sind Nanotechnologien und welche Möglichkeiten bieten sie?

Die Nanotechnologien umfassen Nanowerkzeuge (Analytik und Manipulation im Grössenbereich von Nanometer) und **Nanomaterialien**, welche in **synthetische Nanopartikel (NP)** und **nanostrukturierte Materialien** unterschieden werden (Abbildung 1). Die *International Standard Organisation* (ISO) [6] und die EU [7] schlagen vor, die Bezeichnung „Nanopartikel“ nur noch für Teilchen mit drei Aussenmassen im Nanomassstab zu benutzen. Die ISO schlägt „Nano-Objekt“ als Überbegriff für Materialien mit ein oder zwei oder drei Aussenmassen im Nanomassstab [6] vor. In diesem Bericht wird aber zum leichteren Verständnis der Begriff „synthetische Nanopartikel (NP)“ als Überbegriff verwendet. Hier werden also auch die röhren- (zwei Aussenmasse im Nanomassstab) und plättchenförmigen Partikel (ein Aussenmass im Nanomassstab) als „synthetische Nanopartikel (NP)“ bezeichnet.

# Definitionen

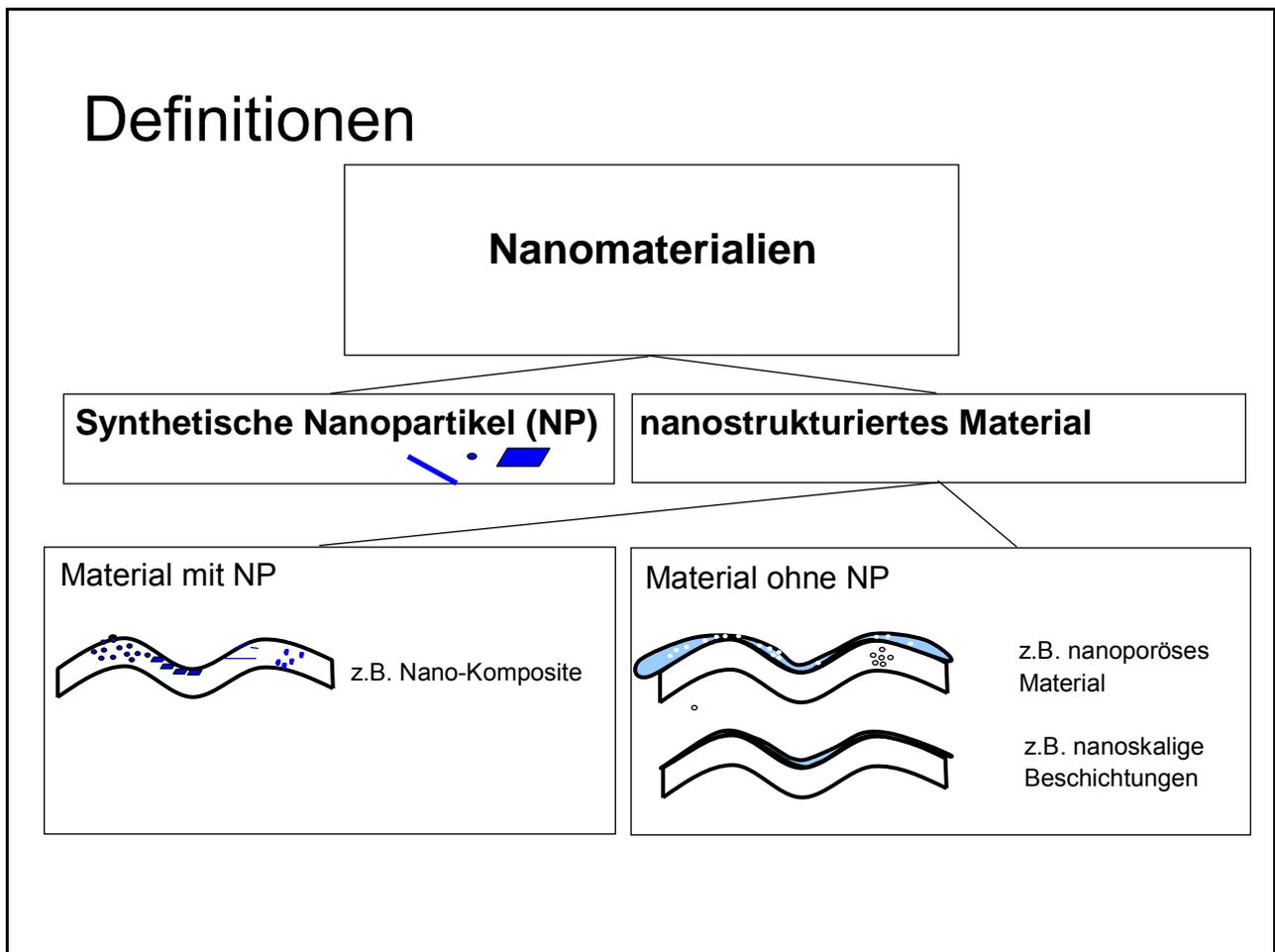


Abbildung 1: Die Nanomaterialien lassen sich unterteilen in synthetische Nanopartikel (NP) (mit drei oder zwei oder einem Aussenmass(en) im Nanomasstab) und nanostrukturierte Materialien. Letztere wiederum teilen sich in Materialien mit NP (z.B. Nano-Komposite) und solche ohne NP (z.B. nanoporöses Material, nanoskalige Beschichtungen, nanostrukturierte Oberflächen).

Die Nanotechnologien eröffnen der Schweizer Textilindustrie in zahlreichen Anwendungsfeldern Chancen für innovative Produkte. Zum einen kann der Einsatz von Nanomaterialien in Textilien zu verbesserten oder neuen Eigenschaften führen [8, 9]. Die Nanotechnologien ermöglichen es auch, multifunktionelle Fasern oder multifunktionelle Textilsysteme herzustellen. Zum anderen scheint es auch möglich, mit Hilfe von Nanomaterialien „Nachhaltigkeits-Potentiale“ auszuschöpfen. So wird der Einsatz von NP in Textilien erforscht, um Material und Energie einzusparen, zum Beispiel in dem sich Fasermaterialien mit eingebetteten NP besser färben lassen [10]. Auch möchte man schädliche Hilfsstoffe, zum Beispiel Flammschutzmittel durch NP ersetzen [11]. Euratex [12] beschreibt den Trend, dass textile Materialien und Produkte mithilfe neuer Eigenschaften und Multifunktionalität in viele industrielle Sektoren und neue Applikationsfelder expandieren werden. Zum Beispiel sollen in Zukunft textile Materialien das Potenzial haben, traditionelle Baumaterialien wie Stahl und andere Metalle zu ersetzen [13]. Die Nanotechnologien bzw. NP und nanostrukturierte Materialien können eine Grundlage sein, um diese Trends umzusetzen.

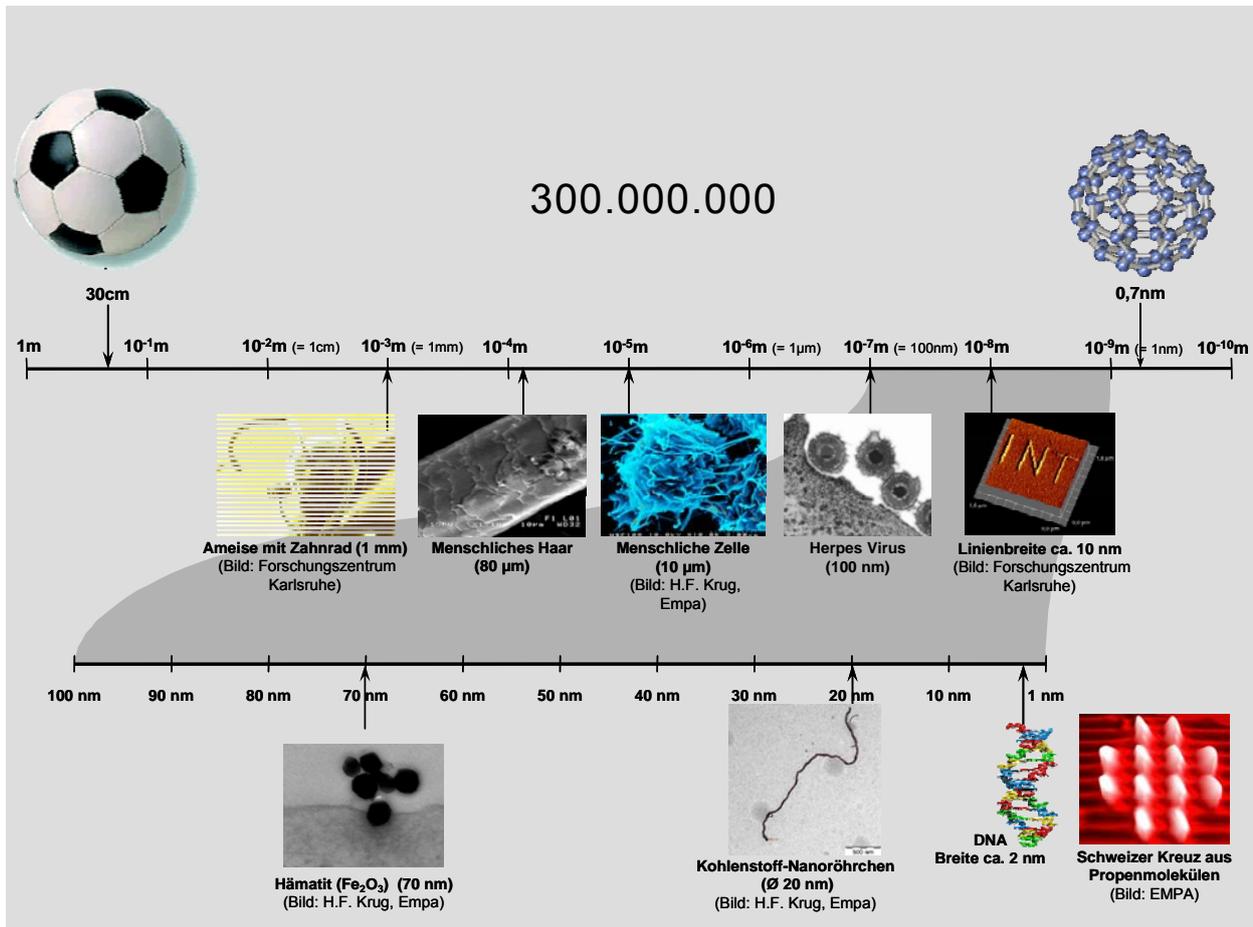


Abbildung 2: Vom Meter zum Nanometer - Größenverhältnisse im Vergleich (Krug, unveröffentlicht).

Der Fokus in diesem Bericht liegt auf den NP, also auf Partikeln, die eine (Nanoplättchen) oder zwei (Nanofasern, Nanostäbchen) oder drei äussere Dimensionen („kugelförmige“ Nanopartikel) im Nanobereich haben (Abbildung 2). Im Nanobereich von etwa 1 nm bis 100 nm (Nanometern) ändern sich die physikalischen und chemischen Materialeigenschaften grundlegend. Diese Grenzen sind jedoch recht willkürlich gewählt, denn die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Partikel können sich auch in Bereichen unter 1 nm oder über 100 nm sprunghaft ändern. Ausserdem sind die biologischen Effekte nicht an eine so enge Grenze gebunden, und es treten „nanospezifische“ Effekte auch noch zwischen 100 und 500 nm Partikelgröße auf. Daher schlägt das BAG [14] für das Erkennen von Risiken im Umgang mit NP eine obere Grenze von etwa 500 nm vor. Die veränderten Eigenschaften der NP gegenüber ihren größeren Pendanten machen die Nanomaterialien interessant für neue und innovative Anwendungen.

Im Moment werden vor allem die im Folgenden aufgeführten NP und Funktionen in der Textilindustrie erforscht oder zum Teil schon eingesetzt [9, 15-19]. Metallische NP (z.B. Ag, Au, Cu, Fe) und metalloxidische NP (z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO) werden zum Beispiel bezüglich Anwendung für antibakterielle oder UV-blockierende Textilien untersucht und zum Teil schon verarbeitet. Schichtsilikate wie Montmorillonite (Al<sub>2</sub>[(OH)<sub>2</sub>/Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>]<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O, MMT) sollen Polymere resistenter gegenüber Hitze, Lösungsmittel und UV-Strahlung machen und die Gasdurchlässigkeit der Polymere vermindern [10, 11, 20, 21]. Zudem werden die Schichtsilikate als Wirkstoff-Träger untersucht [22], welche die Färbbarkeit von Polymeren verbessern sollen [10]. Die Kohlenstoffnano-

röhrchen (engl. Carbon Nanotubes, CNT) sollen Polymere elektrisch und thermisch leitend machen und in Verbindung mit Silikonharzen flammhemmend wirken [23, 24]. Auch Carbon Black (CB) sollen die Polymere elektrisch leitend machen [25].

Die interessanten physikalischen und chemischen Eigenschaften der NP lassen sich nicht ohne weiteres durch Einbetten der NP in ein textiles Produkt auf dieses übertragen. Eine Herausforderung ist z.B., die NP gleichmässig und „positions“stabil im Polymer zu verteilen und gleichzeitig zu vermeiden, dass andere Eigenschaften (z.B. mechanische) des Polymers negativ verändert werden [25]. Daher kommt der Funktionalisierung der NP, also der Modifikation der NP-Oberfläche, eine Schlüsselrolle zu (s. auch Kap. 2.2).

Tabelle 1: NP können in Textilien für verschiedene Funktionen eingesetzt werden [9, 15-19]).

Nanomaterialien	Funktion	Form/Morphologie	Anwendungen (Beispiele)
<b>Silber (Ag)</b>	antibakteriell (geruchshemmend), elektrisch leitend	Nanopartikel*, Beschichtung	Textilien, Waschmittel
<b>Zinkoxid (ZnO)</b>	UV-Schutz, photokatalytisch, antibakteriell, selbstreinigend, wasserabweisend (mit hydrophober Funktionalisierung), abriebsfest, Steifigkeit	Nanopartikel*, Nanostäbchen (ring-, bogen-, helix-förmig, etc.)	Kosmetika, Fassadenbeschichtungen, Textilien, Sensoren
<b>Siliziumoxid (SiO<sub>2</sub>)</b>	wasser- und schmutzabweisend (mit hydrophober Funktionalisierung), abriebsfest, verstärkt, verbesserte Färbbarkeit, Träger von Wirkstoffen	Nanopartikel*, Xero-Gel Beschichtung (von unterschiedlicher Porosität), amorph, kristallin (nur für Elektronikindustrie)	amorphes SiO <sub>2</sub> in Textilien, Nahrungsmittel, Kosmetika, Beton; kristallines SiO <sub>2</sub> in Elektronik-Industrie
<b>Titandioxid (TiO<sub>2</sub>)</b>	UV-Schutz (UV-Absorption), photokatalytisch/selbstreinigend, wasser- und schmutzabweisend (strukturabhängig), feuchtigkeitsabsorbierend	Nanopartikel*, Nanostäbchen, Xero-Gel Beschichtung (von unterschiedlicher Porosität), amorph, kristallin (Kristallformen: Anatase und Rutil)	TiO <sub>2</sub> in Kosmetika, Fassadenbeschichtungen, Textilien, Papier
<b>Aluminium(hydr)oxide (z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b>	abriebsfest, flammhemmend	Nanopartikel*, Beschichtung	Papier, Textilien
<b>Schichtsilikate (z.B. Montmorillonite, Tonmineral, engl. „nano clay“)</b>	flammhemmend, abriebsfest Träger von Wirkstoffen	Nanoplättchen	Textilien, Katzenstreu
<b>Kohlenstoffnanoröhrchen (Carbon Nanotubes, CNT)</b>	elektrisch und thermisch leitend, antistatisch, abriebsfest, flammhemmend	einwandig (z.B. verknäuel, vernetzt), mehrwandig (z.B. gerade/steiff)	Sportgeräte (Fahrräder, Tennisschläger), Batterien, Textilien
<b>Carbon Black (CB)</b>	elektrisch leitend, antistatisch, verbesserte Färbbarkeit	Nanopartikel* (dentratisch agglomeriert und aggregiert)	zahlreiche Anwendungen in Polymeren, Pneu, Textilien etc.

Es besteht hier kein Anspruch auf Vollständigkeit der Funktionen, Formen und Anwendungen. In manchen Quellen wird angegeben, dass die Integration von CNT und Montmorillonite in das Faservolumen die Fasern reissfest machen, dies ist jedoch umstritten.

\*Polyeder- (Vielflächer) bis kugelförmige (sphärische Nanopartikel)

Die bisher und in naher Zukunft am häufigsten in den Textilien eingesetzten NP sind: Silber (Ag), Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ), Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ), Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ), Aluminium(hydr)oxide (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Schichtsilikate (v.a. Montmorillonit), Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT), Carbon Black (CB). Diese NP stehen im Fokus dieser Studie. In zweiter Priorität werden auch andere NP betrachtet: Kupfer (Cu), Gold (Au), Eisen(hydr)oxide (z.B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Polypyrol, Polyanilin.

Die NP machen etwa 0.001 bis zu 5 wt% (Gewichtsprozente) des Polymers („Nanokomposit“) aus. In der Literatur werden auch höhere Gewichtsanteile angegeben. Wir aber nehmen an, dass für die meisten Funktionen mit kleineren Mengen an NP eine bessere Funktion erreicht werden kann und dass im textilen Endprodukt die NP weniger als 0.1 wt% ausmachen.

## 2.2 Synthetische Nanopartikel

Die synthetischen Nanopartikel (NP) besitzen faszinierende Eigenschaften. NP können trotz gleicher chemischer Zusammensetzung andere physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen als grössere Partikel. Die „neuen“ Eigenschaften sind auf das grosse Oberflächen/Volumen-Verhältnis (höhere Reaktivität) zurückzuführen und auf die Quanten-Effekte, die in diesem Grössenbereich ins Spiel kommen. Da NP eine zur Grobsubstanz vergleichsweise grosse Oberfläche und ein kleines Volumen haben, sind sie auch reaktiver als grössere Partikel von der gleichen Zusammensetzung [26]. Diese neuen Eigenschaften bedeuten ein grosses Potential für Innovationen. Gleichzeitig ist aber auch zu erwarten, dass NP anders von Organismen aufgenommen werden und sich in Organismen und Umweltkompartimenten (Luft, Wasser, Boden) anders verhalten als ihre grösseren Pendanten.

NP können pyrolytisch, nass-chemisch oder durch Mahlen in speziellen Mühlen hergestellt werden. Je nach Herstellungsverfahren kann die Grösse der NP mehr oder weniger kontrolliert werden. Monodisperse NP (d.h. alle NP in einem engen Grössenbereich) sind teurer als polydisperse NP (d.h. NP von unterschiedlicher Grösse). Die angewendeten Verfahren haben noch viel Optimierungspotential. Die heute verwendeten NP sind nicht absolut uniform, sondern unterscheiden sich in ihrer Grösse, Form, Kristallinität, Porosität sowie durch Verunreinigungen und verfügen daher auch über unterschiedliche physikochemische Eigenschaften. Zum Beispiel sind die viel erforschten Kohlenstoffnanoröhrchen oder  $\text{ZnO}$  eine bezüglich ihrer physikochemischen Eigenschaften sehr heterogene Gruppe [27-29].

Um die faszinierenden Eigenschaften der NP für dauerhafte und hochfunktionelle Produkte einzusetzen, braucht es viel Know-how. Hierfür spielt vor allem die Funktionalisierung der NP eine Schlüssel-Rolle. Der Vielfalt der Funktionalisierung sind praktisch keine Grenzen gesetzt. Die Funktionalisierung der NP ist ein relativ junges Forschungsfeld und in den nächsten Jahren werden neu funktionalisierte NP in einer grossen Bandbreite als massgeschneiderte Lösungen für spezielle Anforderungen entwickelt werden [30].

NP können funktionalisiert werden, indem:

- chemische Gruppen an die NP Oberfläche angehängt werden
- sie mit anderen Materialien beschichtet werden: „Core-Shell“ - Nanopartikel [31] - z.B. Ag@TiO<sub>2</sub> [32]. Diese Beschichtung kann kovalent gebunden sein oder mit Van der Waals Kräften an der Oberfläche der NP anhaften.
- einzelne Atome der NP durch andere Elemente ersetzt werden (Dotierung): Z.B. werden TiO<sub>2</sub> „gedopt“ (z.B. mit Edelmetallen wie Pt, Au, Ag oder Fe(III)), um ihre photokatalytische Aktivität bei sichtbarem Licht zu erhöhen
- sie mit weiteren andersartigen NP Agglomerate oder Aggregate bilden, z.B. Ag-ZnO-Nanopartikel

Die beiden zuletzt beschriebenen NP werden manchmal als „Hybrid“-Nanopartikel oder „Komposit“-Nanopartikel bezeichnet.

Die NP werden funktionalisiert, um:

- die Agglomeration der NP zu grösseren Partikeln zu verhindern und die nanospezifischen Eigenschaften zu erhalten
- die NP dauerhaft an die Produktmatrix zu binden
- den NP die erwünschten Eigenschaften zu verleihen.

Die so funktionalisierten NP unterscheiden sich in ihren physikochemischen Eigenschaften erheblich von den nicht funktionalisierten NP. Die Oberflächenchemie der NP, die durch die Funktionalisierung aber auch durch unabsichtliche Verschmutzungen definiert wird, bestimmt wesentlich die physikalischen und chemischen Eigenschaften. Unter Umständen sind die Eigenschaften des ursprünglichen NP nicht mehr relevant.

## 2.3 Unsicherheiten und Risiko

Unwissenheit zur möglichen Wirkung von Nanomaterialien auf lebende Organismen, führt zu einer erhöhten Unsicherheit über die Risiken der Nanomaterialien. Diese Unsicherheit birgt das Risiko für den Hersteller oder Anbieter eines neuen und innovativen Produktes, das Produkt später nach Entdeckung der nachteiligen Wirkung vom Markt nehmen zu müssen, was zu einem finanziellen Schaden führt, vom möglichen Imageschaden gar nicht zu reden. Daher ist es sinnvoll, ein mögliches Risiko für Mensch und Umwelt frühzeitig zu erkennen. Das Risiko setzt sich aus dem möglichen Schaden, den eine Substanz verursachen kann, und der Exposition gegenüber dieser Substanz zusammen.

$$\text{Risiko} = \text{Schaden} \times \text{Exposition}$$

Die grosse Vielfalt von NP (s. 2.1, 2.2) und ihre unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften führen dazu, dass die möglichen Auswirkungen der NP für die Gesundheit, Umwelt und Sicherheit (Environment, Health, Safety, EHS) schwierig abzuschätzen sind und noch längere Zeit zur Klärung beansprucht werden. Vor allem die Untersuchungen der Langzeit-Expositionen sind anspruchsvoll und aufwändig.

Die NP haben eine Grösse, die es ihnen erlaubt, biologische Barrieren wie z.B. Zellwände oder die Blut-Hirn-Schranke zu überwinden [26, 33]. Nicht funktionalisierte NP tendieren dazu, zu grösseren Partikeln zu agglomerieren (schwach gebunden) oder zu aggregieren (stark gebunden). Diese grösseren Partikel können solche biologischen Barrieren nicht mehr so einfach durchbrechen. Heute werden jedoch viele NP funktionalisiert, um Agglomeration / Aggregation zu verhindern. Diese funktionalisierten NP können lange nanoskalig bleiben und biologische Barrieren gegebenenfalls überwinden, falls ihre Funktionalisierung stabil ist. Zudem wird vermutet, dass NP mit biologischen Strukturen ähnlicher Grösse (z.B. DNA, Eiweisse) oder biologisch aktiven Molekülen interagieren könnten (Prof. P. Gehr, mündliche Mitteilung am NanoImpactNet Workshop, September 2008, Zürich). Es wird auch befürchtet, dass die NP wegen ihrer im Vergleich zum Volumen grossen Oberfläche chemisch reaktiver sein könnten als ihre grösseren Gegenstücke.

Sobald freigesetzte NP mit der Umwelt oder technischen Systemen in Kontakt kommen, werden sie von den darin enthaltenen Verbindungen beeinflusst und ihre Reaktivität kann verändert werden. Eine Beschichtung der NP mit natürlichem organischen Material kann das Aggregations-/Agglomerationsverhalten vollkommen verändern [34, 35]. Doch auch chemische und biologische Prozesse können die Oberfläche und damit die Eigenschaften der NP verändern [36]. Bereits im Produkt können die NP mit den Matrixstrukturen wechselwirken und ihre Eigenschaften verändern (Alterungsprozesse im Produkt).

Neben den Auswirkungen der NP auf Umwelt und Gesundheit sind auch die Auswirkungen der NP auf technische Systeme, wie z.B. Abwasserreinigungsanlagen, noch wenig untersucht [37]. Es besteht auch Unklarheit darüber, was mit Abfällen geschehen soll, die Nanomaterialien enthalten. So wird teilweise empfohlen, Nanomaterialien und -produkte, die synthetische NP freisetzen könnten, als Sonderabfall zu entsorgen, bis die Auswirkungen geklärt sind [38, 39]. Wie im Schweizer Aktionsplan Nanotechnologien festgehalten, ist nun eine Arbeitsgruppe daran, eine Wegleitung für betriebliche Abfälle, die Nanomaterialien enthalten, zu erstellen.

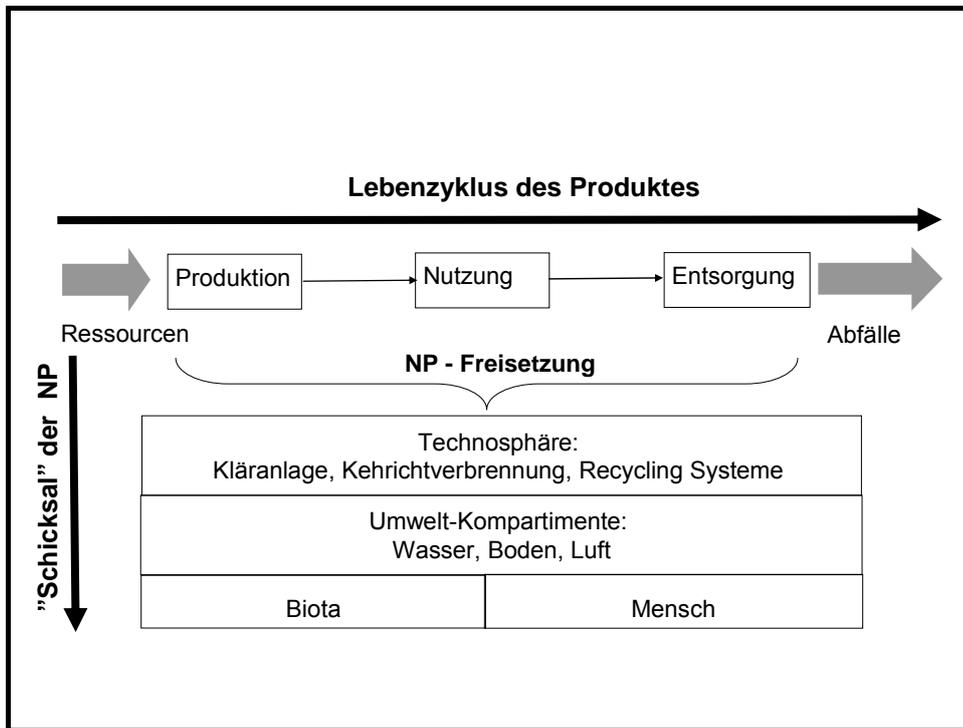


Abbildung 3: Vereinfachte Darstellung des Lebenszyklus eines Produktes und dem „Schicksal“ der Nanopartikel nach der Freisetzung aus Nanoprodukten und deren mögliche Auswirkungen auf technische Systeme, Umweltkompartimente, Organismen und die menschliche Gesundheit. Der Fokus dieser Studie liegt auf dem möglichen Schaden bzw. Auswirkungen der NP auf Umwelt und Gesundheit.

Die mögliche Exposition gegenüber diesen NP wurde bisher wenig untersucht [40, 41], und es fehlen auch noch standardisierte Methoden und Instrumente, um diese Exposition zu messen [37]. Es gibt bisher nur wenige Studien, in denen eine Exposition verschiedener Umweltkompartimente (Boden, Wasser, Luft) gegenüber NP modelliert und abgeschätzt wird [42]. Die mögliche Exposition von Mensch und Umwelt hängt vom Lebenszyklus des Textils (Abbildung 3) bzw. den äusseren Einflüssen, denen ein Nanotextil während seines Lebenszyklus ausgesetzt ist, der Menge der integrierten NP und der Art der Integration der NP in die Textilien ab [9].

Aus NP-freien Nano-Textilien, z.B. Textilien aus Fasern mit nanoskaligem Durchmesser (Nanofasern), können natürlich keine NP freigesetzt werden. Jedoch schliesst die Royal Commission on Environmental Pollution [43] nicht aus, dass aus Textilien mit Nanofasern, nanoskalige Partikel während des Tragens und Waschens freigesetzt werden könnten. Zwei Studien [44, 45] haben sogar beim Bügeln von unbehandelten Baumwoll-Textilien die Freisetzung von nanoskaligen Partikeln in die Luft beobachtet. Daraus lässt sich schliessen, dass durch Abrieb, Hitze und andere äusseren Einwirkungen auch aus „Nicht-Nano-Textilien“ nanoskalige Partikel freigesetzt werden können.

Aus den Nano-Textilien können theoretisch folgende nanoskalige Partikel freigesetzt werden:

- einzelne NP
- zu Mikrometer-skalierten Partikeln agglomerierte NP
- Nanometer- oder Mikrometer-skalierte Textilmaterialpartikel, welche NP enthalten
- nanoskalige Textilmaterialpartikel ohne NP

## 2.4 Kontakt- und Aufnahmewege

Eine biologisch relevante Wirkung von Chemikalien bzw. NP kann nur dann erfolgen, wenn diese an oder in den Organismus bzw. in ein biologisches System gelangen können. Zusätzlich müssten sie in die biochemischen/zellbiologischen Abläufe eingreifen, also einen direkten oder indirekten Effekt auf das biologische System ausüben. Nur dann wäre ein gesundheitliches Risiko gegeben, das charakterisiert und abgeschätzt werden muss. Die Materialien, die oben angegeben wurden, haben alle schon allein durch ihre Anwendung im Textil die Chance, mit einem biologischen System zu interagieren, somit ist hier eine Exposition gegeben. Derzeit gilt jedoch die Ansicht, dass für NP der Aufnahmepfad über die Lunge als besonders kritisch anzusehen ist, während der über die gesunde Haut eher unkritisch zu sein scheint. Orale Exposition über die Nahrungsaufnahme oder „mouthing“ bei Kleinkindern ist bis heute nur wenig untersucht worden. Basierend auf dem heutigen Stand des Wissens scheint der Anwendungsbereich der NP in Textilien eher unkritisch, aber eine genauere Evaluierung möglicher Interaktionen scheint sinnvoll, vor allem weil durch Abrieb möglicherweise auch wieder NP freigesetzt werden, die dann eingeatmet werden können.

Eindringlinge in den Organismus werden, egal an welcher Stelle, meist mit einer Entzündungsreaktion bekämpft. Eine solche inflammatorische Antwort nach Einatmen von feinen (0.1 – 2.5 µm Durchmesser) und ultrafeinen Partikeln (1 – 100 nm Durchmesser) wurde am Menschen sowie an Ratten eingehend untersucht (Übersicht bei: [46]). Eine mit der Einwanderung von Entzündungszellen verbundene Freisetzung von sogenannten Mediatoren (z.B. Botenstoffe wie die Zytokine oder auch reaktive Sauerstoffspezies und lysosomale Enzyme) können auf Dauer das Lungenepithel schädigen, was die Fähigkeit zur Abwehr von Krankheitserregern beeinträchtigen kann. Für die Haut gibt es bisher nur Studien im Zusammenhang mit Sonnenschutzmitteln oder Kosmetika, die NP als UV-Filter enthalten [47]. Auf der Basis bisheriger Erkenntnisse mit umweltrelevanten Kohlenstoffpartikeln oder anderen partikulären Kontaminanten an Arbeitsplätzen können die für eine Schädigung in Betracht kommenden wesentlichen biologischen Endpunkte wie folgt definiert werden:

- Entzündung (Inflammation) – akute Toxizität
- Oxidativer Stress
- DNA-Schädigung
- Schädigung des zentralen Nervensystems
- Überschreiten und Schädigung von Gewebearrrieren (z.B. Blut-Hirn-Schranke, Luft-Blut-Schranke, Plazenta-Schranke)

Wie schon bei der Diskussion um Chemikalienwirkungen ist auch bei den Partikeln, speziell bei den NP, die Betrachtung ihrer **Persistenz** ein sehr wichtiger Aspekt. Denn die Persistenz und davon abhängige Akkumulationsprozesse beeinflussen sicher die Langzeitwirkungen der NP [48].

Wie bereits bei umwelt- bzw. arbeitsplatzrelevanten Mineralfasern beobachtet werden konnte, spielt die Dauer des Verbleibes im Organismus eine mitentscheidende Rolle bei der Entstehung einer Krankheit. Daneben kommt der **Form** der Partikel eine weitere wichtige Rolle zu. Kleine, runde Partikel werden leicht aufgenommen und durchdringen das Gewebe besser als längliche, faserähnliche Partikel. Das ist von großer Bedeutung, wenn es um die Betrachtung von Nanomaterialien wie den Kohlenstoffnanoröhrchen geht. Die meisten in Tabelle 1 aufgeführten Materialien zeichnen sich durch eine hohe Stabilität und damit auch durch Persistenz aus, wobei Metalle (z.B. Ag) durch Abgabe von Ionen und Metalloxide ohne Beschichtung sicher nach und nach Material verlieren.

Unter Einbeziehung der genannten Gesichtspunkte sollen exemplarisch die wichtigsten Nanomaterialien im Detail diskutiert werden, die vor allem im Bereich von Textilien und deren Herstellung von Bedeutung sind.

## 2.5 Agglomeration und Aggregation von synthetischen Nanopartikeln

Partikel egal welcher Größe lagern sich sowohl in der Luft als auch in Flüssigkeiten gerne zusammen (Abbildung 4). Dabei spielen die Oberflächenkräfte eine besondere Rolle, die immer stärker werden, je kleiner ein Partikel ist. Diese Zusammenlagerung kann durch zweierlei Kräfte bestimmt sein: schwache Bindungen wie den Van-der-Waals Kräften, die eine Agglomeration verursachen, eine lockere Anlagerung verschieden großer Partikel aneinander. Dies geschieht sehr häufig unter normalen Verhältnissen, d.h. bei Raumtemperatur. Die zweite Variante sind starke Kräfte, die z.B. durch kovalente chemische Bindungen oder Kristallbindungen bewirkt werden. Diese machen sich häufig schon bei der Synthese der Partikel oder Materialien bemerkbar und bilden sich meist unter hohen Temperaturen aus. Wie diese Bemerkungen schon verdeutlichen, brechen Aggregate nur sehr selten und nur unter Aufwand hoher Energie auseinander, während Agglomerate schon durch kleinere Kräfte auseinander gerissen werden können. Dies spielt in manchen Diskussionen über das Risiko durch NP eine Rolle, denn es wird argumentiert, dass die NP die Tendenz haben, sich schnell zu grösseren Partikeln zusammen zu lagern (agglomerieren) und dass diese grösseren Partikel weniger gefährlich für die Gesundheit seien. Hier muss jedoch differenziert werden, denn erstens werden die meisten der in Produkten verwendeten NP funktionalisiert, damit sie nicht agglomerieren, und zweitens können agglomerierte NP unter Umständen insbesondere in biologischen Medien wieder zu kleineren Partikeln zerfallen. Wie oben bereits erwähnt sind Agglomerate leicht verbundene Primärpartikel (die Gesamtoberfläche des Agglomerats ist praktisch gleich gross wie die Summe der Oberflächen der Einzelpartikel) und Aggregate sind stark gebundene Partikel (deren Gesamtoberfläche deutlich kleiner ist als die Summe der Oberflächen der Einzelpartikel).

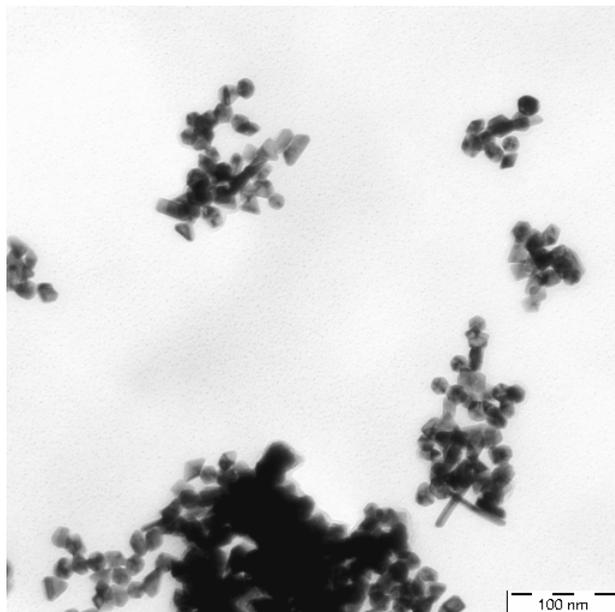


Abbildung 4: Beispiel von Agglomeraten (kleine Zusammenlagerungen im Bild) und Aggregaten (großes Teilchen am unteren Bildrand) von Palladiumpartikeln von einer Primärpartikelgröße  $2 \times 20$  nm (Material: C. Feldmann, Universität Karlsruhe, Bild: H.F. Krug).

In der Umwelt und in technischen Systemen kommt der Agglomeration eine herausragende Bedeutung zu, da sie dazu führt, dass die Partikel aus dem Wasser entfernt werden und dann im Klärschlamm, bzw. im Sediment enthalten sind. Aus der Sicht der Abwasserreinigung ist daher eine möglichst hohe Agglomeration in der ARA anzustreben. In der Schweiz wird der Klärschlamm verbrannt, wodurch es wahrscheinlich zu keiner nennenswerten Freisetzung von NP aus Klärschlamm in die Umwelt kommt. Jedoch wurde das Verbrennen von Produkten, die NP enthalten, in Kehrrichtverbrennungsanlagen (KVA) nie näher untersucht und es ist noch unklar, wie effektiv die Rauchgaswaschanlagen der KVA neben dem Feinstaub auch NP aus dem Abgas herausfiltern. In natürlichen Gewässern führt Agglomeration und Sedimentation dazu, dass die NP aus dem Wasser entfernt werden und sich im Sediment anreichern. Welche Auswirkungen dies auf Lebewesen und die Nahrungskette hat, ist noch nicht untersucht worden.

In der Umwelt spielt vor allem das natürliche organische Material (z.B. Huminstoffe im Wasser und im Boden) eine wichtige Rolle im Hinblick auf die Agglomeration von NP, da in vielen Fällen das organische Material die Stabilität der NP erhöht [34, 49, 50] und so die Agglomeration der NP verhindert oder verzögert. Das natürliche organische Material hat eine grosse Bandbreite von funktionellen Gruppen, wodurch es sich sehr effektiv an Oberflächen der NP anlagern kann und dadurch deren physikalisch-chemischen Eigenschaften verändern kann.

## 2.6 Löslichkeit der synthetischen Nanopartikel

Einige NP können sich in der Umwelt oder unter physiologischen Bedingungen auflösen. Dies führt einerseits dazu, dass die NP verschwinden und dann keine Effekte mehr haben, andererseits können die Lösungsprodukte, in vielen Fällen Metalle, selber eine toxische Wirkung haben.

Da die Toxizität von gelösten Metallen gut untersucht ist, kann dann eine konventionelle Risikoabschätzung durchgeführt werden. Es muss jedoch beachtet werden, dass sich auflösende metallhaltige NP lokal eine sehr hohe gelöste Metallkonzentration bewirken und daher deutlich toxischer sein können als die gleiche Menge gelöster oder grösserer Metallpartikel.

Auflösung ist vor allem für Zinkoxid (ZnO) und Silber (Ag) wichtig. ZnO-NP sollten unter Umweltbedingungen relativ leicht löslich sein, wobei diese Reaktion aber bisher kaum untersucht worden ist. Auch für Ag ist Auflösung eine wichtige Reaktion, da die Wirkungsweise des Ag auf eine Auflösung angewiesen ist. Diese Reaktion ist unter Umweltbedingungen ebenfalls noch sehr wenig untersucht worden. Auch der Einfluss einer Oberflächen-Beschichtung der NP oder der Alterung der NP oder die Wechselwirkung zwischen NP und anderen in der Umwelt vorkommenden Substanzen auf die Auflösung der NP ist bis jetzt nicht untersucht worden.

NP können über verschiedene Mechanismen in eine Zelle gelangen. Die Aufnahmerate von NP ist vom Zelltyp und der Partikelgrösse abhängig. So können als NP vorliegende Substanzen in die Zelle gelangen, welche normalerweise als gelöster Stoff (Ionen) von der Plasmamembran zurückgehalten werden. Einmal in der Zelle können sie lokal einen sehr hohen Stress, z.B. in Form von freien Radikalen, auslösen. Bei löslichen NP kann die pH Veränderung in den verschiedenen Zellorganellen einen lokalen Anstieg der Konzentration dieser Substanz verursachen, der viel höher ist als ausserhalb der Zelle. Dieser Mechanismus wurde als Nano-Trojaner beschrieben [48].

## 2.7 Regulierung

Bis heute wurden keine nanospezifische Regulierungen erlassen. Gleichwohl sind Nanomaterialien in den Schutzziele verschiedener Regelungsbereiche (Chemikalienrecht, Umweltrecht, Lebensmittelrecht, etc.) eingeschlossen. Es ist davon auszugehen, dass sich künftige nanospezifische - Regulationen in der Schweiz am Europäischen Recht orientieren werden (z.B. ergänzte REACH-Verordnung, Kosmetikrichtlinie, Novel-Food-Verordnung).

Der Einsatz von Silber-Nanopartikel fällt unter die „Verordnung über das in Verkehrbringen von und den Umgang mit Biozidprodukten“ (VBP, SR 813.12), falls das Produkt mit einer antimikrobielle Wirkung beworben wird. Auch in den USA muss die Verwendung oder der Verkauf von Silber schon seit längerem bei der Umweltbehörde (Environmental Protection Agency, EPA) registriert werden, wenn das Silber als Pestizid eingesetzt wird. Ausserdem hat die EPA angekündigt, dass für den Import und die Verwendung von Kohlenstoffnanoröhrchen in Zukunft bei der EPA eine formelle Bewilligung einholt werden muss [51]. Die Kohlenstoffnanoröhrchen sind von der EPA schon seit Juli 2007 als neue Stoffklasse unter Toxic Substances Control Act (TCSA) klassifiziert. Für mit Siloxanen modifizierte Silika-NP und Aluminium-NP hat die EPA Aktionen angekündigt (mehr Informationen unter: <http://www.nanolawreport.com/tags/alumina/>)

Um die Unsicherheit in der Risiko-Abschätzung und der Regulierung zu überbrücken, haben das BAG und das BAFU zusammen mit der Wissenschaft und Industrie einen Vorsorgeraster erarbei-

tet [14]. Der Vorsorgeraster ermöglicht es, den „nanospezifischen Vorsorgebedarf“ synthetischer Nanomaterialien und deren Anwendungen für Arbeitnehmer, Verbraucher und Umwelt aufgrund ausgewählter Parameter abzuschätzen.

### **3 Methodisches Vorgehen**

Die Zahl der Studien und Publikationen steigt aktuell stark an, wie es üblicherweise in allen innovativen Wissenschaftsfeldern der Fall ist. Darunter leidet aber auch die Qualität der Studien, da nicht nur ausgewiesene Experten auf dem Gebiet beteiligt sind. So werden gerade im Zusammenhang mit NP bei den Experimenten Fehler begangen, die nicht offensichtlich sind und daher häufig von den Gutachtern nicht erkannt werden. Allein die exakte Herstellung einer Partikelsuspension für die Exposition von Zellen oder Gewebe von Tieren oder Menschen ist bereits eine Herausforderung [52]. Aber meist sind die Mängel schon fundamentaler, da in vielen Publikationen eine ausreichende Charakterisierung der untersuchten Nanomaterialien fehlt, die aber dringend nötig wäre, um die beschriebenen Effekte, auch hinreichend den Materialeigenschaften zuzuordnen zu können [53]. Zu diesem Problemfeld hat sich auch eine Arbeitsgruppe Gedanken gemacht, die von der Nanokommission der Bundesregierung Deutschland im Auftrag des Bundesumweltministeriums eingesetzt wurde. Hier wurden diejenigen Eigenschaften benannt, die grundsätzlich in publizierten Studien angegeben werden sollten, um ein besseres Verständnis und eine Vergleichbarkeit der Studienergebnisse zu erreichen. Im Abschlussbericht der Nanokommission [54] sind diese wichtigen Punkte wie folgt aufgeführt:

Minimal-Charakterisierung des Nanomaterials zur Vergleichbarkeit von Studien zu den Gesundheitsauswirkungen der NP:

- Chemische Zusammensetzung, Reinheit, Verunreinigungen
- Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung
- Spezifische Oberfläche
- Morphologie (Kristallphase, Form)
- Oberflächenchemie / Coating
- Ausmaß der Agglomeration / Aggregation bzw. Partikelgrößenverteilung unter Versuchsbedingungen je nach Erfordernis (z.B. Medium mit oder ohne Protein)
- Wasserlöslichkeit (mit besonderem Fokus auf metastabile Partikel)

Bezüglich der Auswirkungen der NP für die Umwelt lässt es die heutige noch dürftige Datenlage nicht zu, nur die Arbeiten zu berücksichtigen, die diesen Kriterien entsprechen,

Für diese Studie wurden hauptsächlich Arbeiten beigezogen, welche möglichst vielen dieser oben aufgeführten Kriterien entsprechen und NP untersuchen, die eine, zwei oder drei Dimensionen zwischen etwa 1 nm und 100 nm aufweisen.

## 4 Nanomaterialien und mögliche Auswirkungen auf Umwelt und Gesundheit

### 4.1 Silber (Ag)

#### 4.1.1 Form und Funktion in Textilien

Silber Nanopartikel (Ag-NP) sind gerade in jüngster Zeit in die Schlagzeilen geraten, da sie vermehrt in Produkten eingesetzt werden, die sowohl eine Exposition des Menschen als auch in größerem Umfang eine Belastung der Umwelt verursachen können. Neben von verschiedenen Herstellern produzierten Waschmaschinen, deren Trommeln mit Ag-NP beschichtet sind bzw. in denen Ag-NP-haltiges Waschmittel verwendet wird, kommen auch Seifen, Zahncremes, Textilien und andere Produkte auf den Markt, die eine längere Haltbarkeit und geringer Anfälligkeit gegenüber Bakterienbefall versprechen.

In diesem Zusammenhang muss erwähnt werden, dass „Ag-NP“ unter dem Begriff „kolloidales Silber“ bereits seit mehr als Hundert Jahren im Handel ist. Kolloidales Silber wird seit längerer Zeit als Arzneimittel, Biozid und Algizid verwendet und in der Photographie eingesetzt. Dieses kolloidale Silber entspricht bezüglich der Partikelgröße wie auch der Eigenschaften den Ag-NP. Es handelt sich daher bei Ag-NP, im Gegensatz zu anderen NP, nicht um eine neue Substanz.

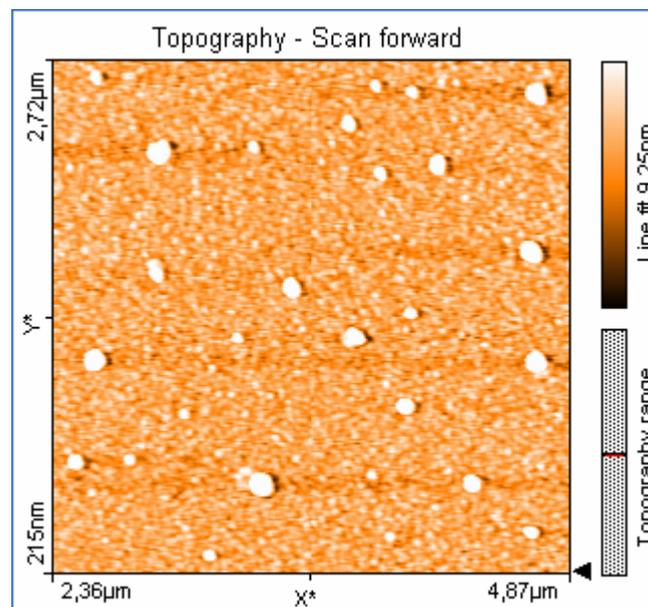


Abbildung 5: AFM (Atomic Force Microscope) - Aufnahme von Silber - Nanopartikeln in Plasma-Polymermatrix (funktionelle Kohlenwasserstoffmatrix) eingebettet [55].

In Textilien wird nanoskaliges Silber eingesetzt, um das Bakterienwachstum in erster Linie im Textil zu vermindern und nicht auf der Haut oder um leitfähige Fasern herzustellen. Silber kann in Form von NP oder als nanoskalige Schicht auf die Oberfläche von Fasern aufgebracht werden [55, 56] (Abbildung 5). Um einen antibakteriellen Effekt zu erzielen, müssen  $\text{Ag}^+$ -Ionen aus den Ag-NP an die Faseroberfläche gelangen. Die Ag-NP können auch als Silbersalz wie z.B. Silberchlorid ( $\text{AgCl}$ ) [57, 58] in den Textilien vorkommen.

#### 4.1.2 Umwelt und technische Systeme

Silber (Ag) in seiner gelösten, ionischen Form ( $\text{Ag}^+$ ), ist eines der giftigsten Metalle für Mikroorganismen. In gebundener Form, z.B. an organisches Material, ist es dagegen relativ harmlos [59]. Es ist bisher nicht geklärt, ob Ag-NP allein eine toxische Wirkung haben oder ob diese ausschliesslich auf der Löslichkeit des Silbers und der Bildung der toxischen gelösten Silberionen beruht. Viele der anfänglichen Untersuchungen haben die Löslichkeit nicht berücksichtigt, sondern die Toxizität den Ag-NP zugeordnet. Es konnte jetzt aber gezeigt werden, dass ein Grossteil der Ag-NP Toxizität auf die gelösten  $\text{Ag}^+$ -Ionen zurückzuführen ist und dass der Effekt der Ag-NP vor allem darin besteht,  $\text{Ag}^+$ -Ionen in grösserer Menge in kurzer Zeit lokal abzugeben, die dann in die Zellen eindringen können [60]. Über die Auflösung von metallischen Ag-NP und damit die Bildung von gelöstem Silber unter Umweltbedingungen ist bis anhin noch nicht viel bekannt. Es wurde gezeigt, dass beim Waschen von Silbertextilien sowohl ionisches Ag wie auch partikuläres Ag freigesetzt wird [61] (Abbildung 6). Dabei kommt es aber stark auf die Einbindung des Silbers in das Textil an: während gewisse Textilien hauptsächlich freies, gelöstes  $\text{Ag}^+$  freisetzen, wird bei anderen alles Ag als grobe Partikel (grösser als 450 nm) freigesetzt [62]. Durch die mechanische Belastung in der Waschmaschine werden jedoch während des Waschens hauptsächlich grobe Partikel freigesetzt, die nanopartikuläre Fraktion macht nur einen kleinen Bruchteil aus.

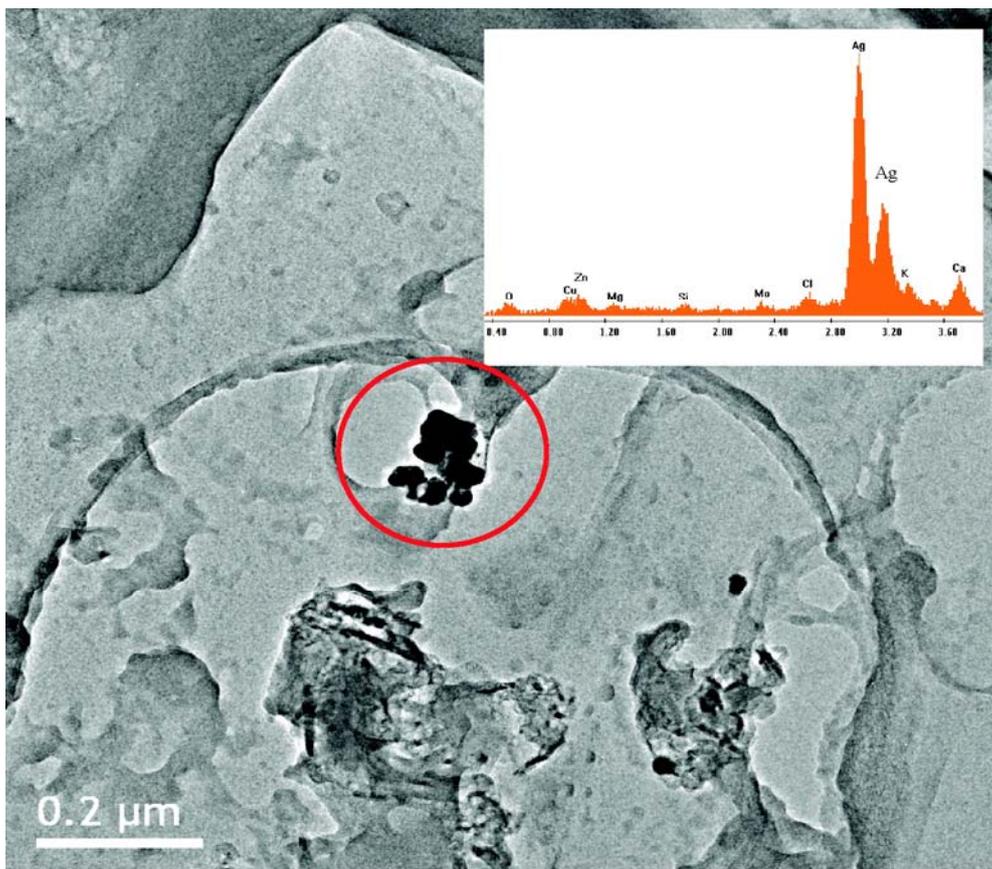


Abbildung 6: Silber-Nanopartikel (Ag-NP) freigesetzt in Wasser. Reprinted with permission from Benn and Westerhoff [61]. Copyright 2008, American Chemical Society.

Das Verhalten von Ag-NP in der Umwelt ist praktisch nicht untersucht worden. Eine noch unveröffentlichte Studie zeigt, dass Ag-NP zu rund 90% in der Kläranlage eliminiert werden [63] und dann im Klärschlamm enthalten sind. Da Klärschlamm in der Schweiz verbrannt wird, führt dies zu einer vernachlässigbaren Freisetzung von Ag in die Umwelt. Eine weitere bisher nicht publizierte Studie zeigt aber, dass es auf die Beschichtung der NP ankommt, ob Ag-NP agglomerieren und in der Kläranlage ausgefällt werden. Denn die durch Beschichtung stabilisierten Ag-NP agglomerieren nicht und scheinen nur zu einem geringen Teil aus dem Abwasser eliminiert zu werden [64].

Modellrechnungen haben gezeigt, dass Ag-NP im geklärten Abwasser in Konzentrationen im Bereich von 30-130 ng/l vorkommen könnten [65]. Eine erste Risikoabschätzung zeigt, dass ein Effekt auf Organismen nicht ausgeschlossen werden kann [65]. Es muss jedoch bedacht werden, dass bei dieser Abschätzung ein Sicherheitsfaktor von 1000 angewendet wurde, da die Datengrundlage noch äusserst dürftig ist.

#### **4.1.3 Humantoxizität**

Silber ist über Jahrhunderte hinweg untersucht worden und seine toxischen Wirkungen sind weitgehend bekannt. In Säugetieren und Pflanzen zeigt es eine sehr niedrige toxische Wirkung ( $LD_{50}$  500 – 5000 mg/kg; Giftklasse III; vgl. Tabelle 2), während es Bakterien gegenüber sehr wirksam ist. Dies hängt insbesondere von gelösten  $Ag^+$ -Ionen ab, die wohl durch die Ag-NP auch erzeugt werden. Dennoch konnte kürzlich in einer Studie eine Wirkung auf die Mitochondrien der behandelten Zellen nachgewiesen werden [66, 67]. Auch eingeatmete Ag-NP fanden sich nach einiger Zeit überall im Körper wieder [68]. Ag-NP sind durch den steigenden Verbrauch und Gebrauch sicher ein relevantes Problem, zu dem eine Diskussion gestartet ist [69], wofür aber zu wenig *in vitro* und *in vivo* Daten zur Verfügung stehen.

In der Schweizer Chemikalienverordnung vom 18. Mai 2005 sind in Artikel 3 die „Gefährliche Eigenschaften“ von Stoffen definiert (Tabelle 2):

Stoffe und Zubereitungen sind gefährlich, wenn sie eine der Eigenschaften aufweisen, die in den Artikeln 4-6 genannt und in Anhang VI der Richtlinie 67/548/EWG des Rates vom 27. Juni 1967 zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe (Richtlinie 67/548/EWG) näher bestimmt werden.

Tabelle 2: Toxizitätseinstufung von Chemikalien nach Ergebnis im Akuttoxizitätstest mit Ratten.

Kategorie	LD <sub>50</sub> , oral [mg/kg]	LD <sub>50</sub> , dermal [mg/kg]	LD <sub>50</sub> , inhalativ [mg/l x 4 h]
sehr giftig	≤ 25	≤ 50	≤ 0.25
giftig	25 - 200	50 - 400	0.25 - 1
gesundheitsschädlich	200 - 2000	400 - 2000	1.0 - 5
nicht klassifiziert	> 2000	> 2000	> 5

## 4.2 Zinkoxid (ZnO)

### 4.2.1 Form und Funktion in Textilien

Zinkoxid (ZnO) ist eine Substanz, die in sehr unterschiedlichen Formen (kugel-, stäbchen-, helix-, ring- und sternchenförmig etc.; Abbildung 7) hergestellt werden kann [29]. In Textilien werden ZnO-NP für die antibakterielle Wirkung [70, 71] oder als UV-Schutz erforscht, als ZnO-NP [72] und als ZnO-Nanostäbchen (engl. ZnO-nanorods) [73, 74]. Zudem sollen ZnO-Nanostäbchen an der Oberfläche von Baumwolle das Gewebe „superhydrophobisch“ (wasserabstossend) werden lassen [75]. Textilfasern, die mit ZnO-Nanodrähten („nanowires“) beschichtet sind, sollen in Zukunft Strom erzeugen, indem sie durch Bewegung des Textils gegeneinander reiben [76, 77].

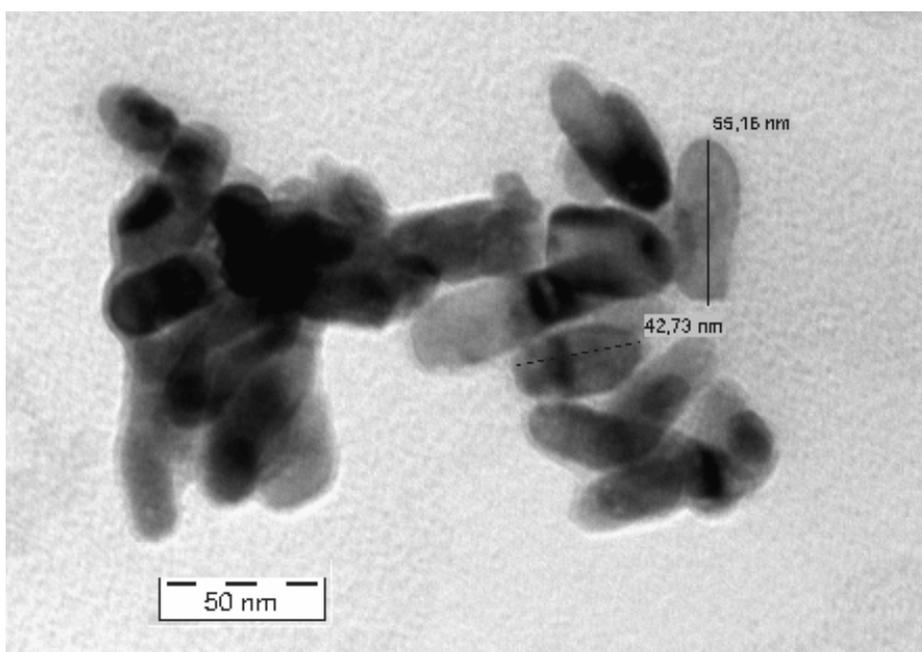


Abbildung 7: Zinkoxid in einer Primärpartikelgröße von 50 nm in einem lockeren Agglomerat (Material: C. Feldmann, Universität Karlsruhe, Bild: H.F. Krug).

#### 4.2.2 Umwelt und technische Systeme

ZnO ist relativ leicht in Wasser löslich. Wenn es in die Umwelt gelangt, kann also angenommen werden, dass es sich rasch auflöst und dann gelöstes Zn vorliegt, welches toxikologisch sehr gut untersucht ist. Zn kommt in Wasser und Böden in relativ hohen Konzentrationen vor und es ist nicht zu erwarten, dass die Freisetzung von Zn aus ZnO-NP einen signifikanten Einfluss auf die Menge von Zn in der Umwelt hat. Es muss aber bedacht werden, dass eine theoretische Löslichkeit eines Stoffes wie ZnO nicht unbedingt auch dazu führt, dass sich der Stoff unter Umweltbedingungen tatsächlich auflöst. Unter Umständen kann eine Beschichtung, sei sie im Prozess aufgebracht oder unter Umweltbedingungen gebildet, eine Auflösung verlangsamen oder gar verhindern. Es ist daher nicht a priori davon auszugehen, dass sich ein ZnO-NP auch tatsächlich schnell auflöst. Eine Studie mit einem australischen Boden (pH 9 und daher nicht repräsentativ für Schweizer Böden) hat gezeigt, dass sich ZnO-NP nach 2 Wochen nicht nennenswert aufgelöst hat [78].

Zum Verhalten von ZnO-NP in Kläranlagen oder im Wasser ist bis anhin nichts bekannt. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass es sich ähnlich verhält wie  $\text{CeO}_2$  [79] oder Ag und zu einem grossen Teil aus dem Abwasser entfernt wird.

Bezüglich Ökotoxizität von ZnO-NP kann gesagt werden, dass die Studien die gleichen Probleme wie für Ag haben: durch die Auflösung des ZnO wird freies gelöstes Zn gebildet, welches für Organismen in hohen Konzentrationen giftig ist. Es ist daher in vielen Studien nicht klar, inwiefern eine beobachtete Toxizität auf gelöstes Zn oder wirklich auf ZnO zurückzuführen ist. Eine Studie zeigt klar, dass ZnO-NP und normales ZnO die gleiche Toxizität haben und dass sich diese auf das gelöste Zn zurückführen lässt [80].

Modellierte Konzentrationen von ZnO im geklärten Abwasser liegen bei 0.3-1.3  $\mu\text{g/l}$  [81]. Eine Risikoabschätzung zeigt, dass ein Effekt auf Organismen nicht ausgeschlossen werden kann. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass bei dieser Abschätzung ein Sicherheitsfaktor von 1000 angewendet wurde, da die Datengrundlage noch äusserst dürftig ist.

#### 4.2.3 Humantoxizität

Zu Nanopartikeln aus ZnO gibt es wenige Studien, die brauchbare Daten liefern. Zink selbst ist ein essenzielles Element, das der Mensch mit der täglichen Nahrung aufnehmen muss. (ca. 70 mg/d). ZnO-NP werden bisher hauptsächlich in Sonnenschutzcremes eingesetzt, daher ist das Interesse groß, eine mögliche Translokation über die Haut in den Körper zu untersuchen. Die bisherigen Studien dazu zeigen jedoch keine solche Verlagerung in tiefere Schichten der gesunden Haut, in denen lebende Zellen mit diesem Material in Kontakt kommen könnten [82-84]. Eine Publikation beschreibt allerdings, dass durch das ZnO in den Cremes andere Substanzen wie Pesti-

zide leichter durch die Haut wandern können [85], wahrscheinlich jedoch nur in Verbindung mit einem unpolaren Lösungsmittel. Drei aktuelle Studien sollen die nach wie vor widersprüchlichen Ergebnisse verdeutlichen, dass einerseits ZnO keine akute Entzündungsreaktion im Lungengewebe auslöst [86], dass andererseits ZnO aufgrund seiner Löslichkeit zum Zelltod führen kann [87, 88]. Zu ZnO-NP bleibt zu sagen, dass die Datenlage ausgesprochen dünn ist und Studien zur Bewertung einer möglichen Wirkung Mangelware sind. Jedoch sind im Projekt NanoCare (<http://www.nanopartikel.info/>) eine Reihe von Experimenten durchgeführt worden, die demnächst der Öffentlichkeit zugänglich sein werden. Auch in diesem Projekt zeigte sich, dass ZnO-NP nur in sehr hohen Dosen toxisch wirken können und dieser Effekt wahrscheinlich auch auf gelöste Ionen zurückzuführen ist. Dies ist aber bereits seit vielen Jahren bekannt. Zink-Ionen in hoher Konzentration sind in der Lage, in verschiedene Signalwege der Zelle einzugreifen und können z.B. den programmierten Zelltod auslösen [89].

### 4.3 Siliziumdioxid (SiO<sub>2</sub>)

#### 4.3.1 Form und Funktion in Textilien

Siliziumdioxid (SiO<sub>2</sub>) kann entweder amorph oder kristallin sein (Abbildung 8). In Produkten wird es meist in der amorphen Form genutzt. SiO<sub>2</sub>-NP, die an ihrer Oberfläche hydrophob funktionalisiert sind, werden auf die Oberfläche von Baumwolle aufgebracht, um diese superhydrophob zu machen [90-93]. Auch wird SiO<sub>2</sub> als Beschichtungsmaterial eingesetzt, das die Fasern resistent gegenüber dem Abrieb machen soll oder das Wirkstoffe einlagern und kontrolliert freisetzen kann [94].

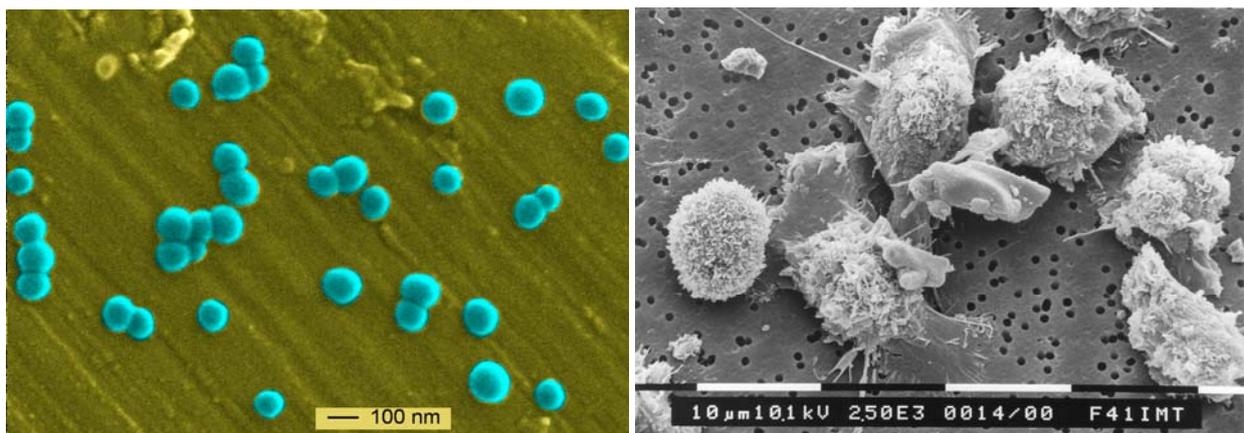


Abbildung 8: Vergleich zwischen amorphem Siliziumdioxid (60 nm Durchmesser, links) und kristallinem Siliziumdioxid (Quarz, 1-5 µm Kristalle zwischen Lungenmakrophagen, rechts). (Bilder: H.F. Krug & A. Seidel).

### 4.3.2 Umwelt und technische Systeme

Das Umweltverhalten und die Effekte von SiO<sub>2</sub>-NP sind erst wenig untersucht worden. Messungen in Kläranlagen, welche Abwasser aus der Elektronikindustrie erhalten, wo SiO<sub>2</sub>-NP als Schleifmittel benutzt werden, zeigen, dass es sich nur relativ schwer entfernen lässt [95]. SiO<sub>2</sub> zeigt daher ein anderes Verhalten als CeO<sub>2</sub> und Ag, welche bisher in Kläranlagen untersucht worden sind und recht gut eliminiert werden.

Normalerweise wurden grössere SiO<sub>2</sub>-Partikel (bulk-SiO<sub>2</sub>) als Negativ-Kontrolle in Tox-Tests verwendet, da sie auf Mikroorganismen praktisch keinen Einfluss haben. Eine Studie hat aber gezeigt, dass SiO<sub>2</sub>-NP einiges toxischer sind [96], und Effekte bei Konzentrationen von einigen mg/l auftreten. Dieser Wert liegt aber um einiges höher als die zu erwartenden Umweltkonzentrationen.

### 4.3.3 Humantoxizität

Siliziumdioxid oder amorphe Silikate werden neben weiteren Anwendungen in den unterschiedlichsten Produkten bereits seit Jahrzehnten in Lebensmitteln als Füllstoff (E 551) eingesetzt, was als unkritisch zu betrachten ist. Die amorphe Form ist relativ gut löslich, weshalb keine Persistenz gegeben ist, im Gegensatz zur kristallinen Form. Dieser Unterschied wird sehr gut in einer Studie von Günter Oberdörster und seinen Mitarbeitern [97] belegt. Hier wurde ein direkter Vergleich zwischen kristallinem und amorphem Siliziumdioxid durchgeführt. Ratten wurden diesen Materialien ausgesetzt und die Entzündungsreaktionen in der Lunge sowie gentoxische Effekte analysiert. Es war eindeutig, dass die kristalline Form eine erhebliche Entzündung auslöst, die nicht abklingt und des Weiteren auch gentoxische Effekte auftraten. Das amorphe SiO<sub>2</sub> dagegen löste in hoher Dosierung zwar eine kurzzeitige Entzündung aus, doch nach deren Abklingen traten keine weiteren Effekte auf. Diese Ergebnisse werden durch weitere Studien bestätigt, die Effekte von amorphem SiO<sub>2</sub> auf die Verunreinigungen mit kristallinen Formen zurückführen [98] bzw. in zellulären Tests keine Hinweise auf eine Toxizität fanden [99]. Wichtige Studien zur Verstärkung einer thrombogenetischen Wirkung sind ebenfalls mit kristallinem Material durchgeführt worden [100], während in vitro nur ultrahoch dosierte amorphe Kieselsäure in Abhängigkeit von der Oberflächendosierung (Größe der Oberfläche pro g Material) einen leichten Effekt hervorrufen konnte [101].

## 4.4 Titandioxid (TiO<sub>2</sub>)

### 4.4.1 Form und Funktion in Textilien

Titandioxid ist seit langem in Form mikrometer grosser Partikel als Farbstoff in Lebensmitteln (E 171) aber auch in Wandfarben und anderen Produkten in Gebrauch. In seiner spezifischen Nanoform wird es mengenmässig häufig in Sonnenschutzcremes und anderen Kosmetika als UV-Blocker eingesetzt. Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) wird schon seit langem in diversen Chemiefasern als Mikrometer grosse Partikel als Mattierungsmittel verwendet. Heute werden Textilien mit TiO<sub>2</sub>-NP ausgerüstet, um den UV-Schutz zu erhöhen [102, 103]. TiO<sub>2</sub> in nanopartikulärer Form wird intensiv erforscht und auf Faseroberflächen aufgebracht, um die Textilien antibakteriell bzw. antimikrobiell auszurüsten [104, 105]. Um die antimikrobielle Wirkung zu verbessern, werden TiO<sub>2</sub>-NP manchmal mit Ag-NP kombiniert („Komposit-NP“) [106]. Die TiO<sub>2</sub>-NP sind photokatalytisch aktiv und produzieren mit Hilfe von Licht und Wasser Superoxid- oder Hydroperoxid-Radikale, welche die Zellmembranen von Mikroorganismen angreifen oder organische Schadstoffe und schlechte Gerüche abbauen. Da photokatalytisch aktive TiO<sub>2</sub> auch organische Polymere angreifen, ist es eine Herausforderung diese NP stabil in die textilen Fasern einzubinden. Auf diese Art ausgerüstete Textilien werden auch als „selbst reinigende“ Textilien bezeichnet. Zudem kann TiO<sub>2</sub> in dünnen Filmen auf Fasern aufgetragen werden, damit die Faseroberfläche hydrophil wird [107, 108].

TiO<sub>2</sub> kann nicht nur in unterschiedlichen Kristall-Formen (Anatase oder Rutil) vorkommen, sondern auch in unterschiedlichen Formen hergestellt werden. So beschreiben Liu et al. [109] und Sui et al. [110] die Herstellung von TiO<sub>2</sub>-Stäbchen mit dem Durchmesser von einigen Nanometern.

### 4.4.2 Umwelt und technische Systeme

Im Gegensatz zu Ag und ZnO ist TiO<sub>2</sub> völlig unlöslich und stabil und wird daher in der Umwelt nicht aufgelöst. Es kann höchstens zu einer Alterung einer Oberflächenbeschichtung kommen, durch welche sich die Eigenschaften der Partikel ändern [111]. TiO<sub>2</sub> ist photochemisch reaktiv und daher unter Lichteinfluss deutlich toxischer als im Dunkeln [112]. Aus diesem Grund wird TiO<sub>2</sub>, das in der Kosmetikindustrie verwendet wird, auch häufig beschichtet, z.B. mit Al-Oxid, um photochemische Reaktionen zu unterbinden. Dieser Aspekt wurde aber bisher in Betrachtungen zum Umweltverhalten von TiO<sub>2</sub> nicht beachtet.

TiO<sub>2</sub> ist dasjenige Nanopartikel, das gegenwärtig in der Umwelt in den höchsten Konzentrationen erwartet werden kann [42]. Im gereinigten Abwasser sind Konzentrationen von 3-16 µg/l wahrscheinlich [65]. Zur Elimination aus dem Abwasser sind bisher noch keine Studien publiziert, doch kann davon ausgegangen werden, dass es sich ähnlich wie CeO<sub>2</sub> verhält [79] und zum grossen Teil (ca. 95%) aus dem Abwasser entfernt wird. Auch eine Studie aus den USA deutet in diese Richtung [113]. Der filtrierbare Anteil von TiO<sub>2</sub>, welcher auch das nano-TiO<sub>2</sub> umfasst, betrug im

geklärten Abwasser nur wenige  $\mu\text{g/l}$ . Im Klärschlamm, in Sedimenten oder in Oberflächengewässern ist gemäss Modellierung gegenwärtig  $\text{TiO}_2$  das Nanopartikel mit der höchsten Konzentration [65]. Die erste Studie, die NP in der Umwelt gefunden hat, befasst sich mit  $\text{TiO}_2$ -NP, welche aus Fassaden in Gewässer gelangen [114] (Abbildung 9).

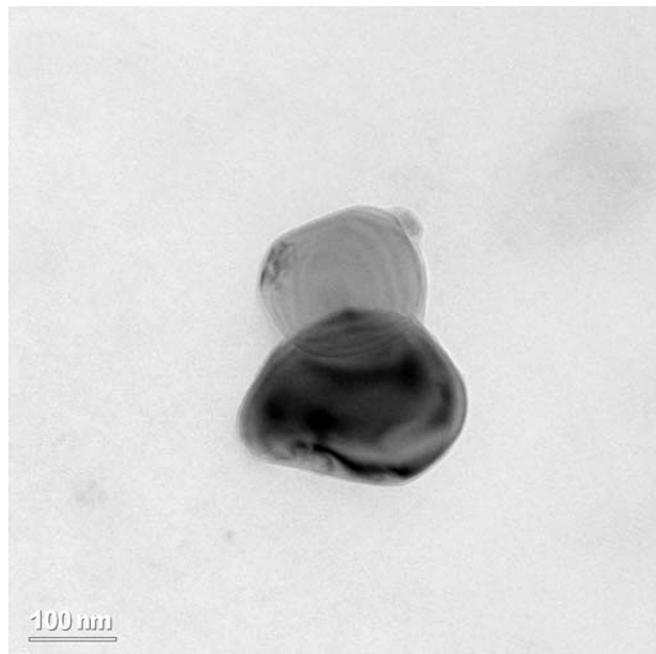


Abbildung 9: Künstlich hergestelltes  $\text{TiO}_2$ -Partikel, welches in einem Fluss nachgewiesen werden konnte, wohin es aus Fassadenablauf gelangt ist. Bildquelle: Ralph Kaegi, Eawag.

Über das Verhalten von  $\text{TiO}_2$  in der Umwelt liegen trotzdem nur sehr wenige Studien vor. Wie bei anderen Nanopartikeln auch ist die Tendenz zu aggregieren eine der wichtigsten Eigenschaften von  $\text{TiO}_2$ , da aggregierte und damit grosse  $\text{TiO}_2$ -Partikel sedimentieren und aus Abwasser oder natürlichen Wässern so entfernt werden. Eine Studie hat gezeigt, dass in Gegenwart von Bodenlösung eine schnelle Aggregation einsetzt und nach kurzer Zeit (einige Tage) praktisch kein  $\text{TiO}_2$  mehr in Suspension vorliegt [115]. Für Böden wurde eine Transportdistanz von 40-390 cm für  $\text{TiO}_2$ -NP vorausgesagt [115].

Effekte von  $\text{TiO}_2$ -NP auf Wasserorganismen treten ab Konzentrationen höher als  $1 \mu\text{g/l}$  auf [112, 116].  $\text{TiO}_2$ -NP sind daher für Wasserorganismen deutlich toxischer als andere Nanopartikel. Doch muss auch erwähnt werden, dass in vielen anderen Untersuchungen  $\text{TiO}_2$ -NP erst bei sehr hohen Konzentrationen (mehrere  $\text{g/l}$ ) einen Effekt zeigten. Es ist nicht klar, ob es sich hier um verschiedene Sensitivitäten von Organismen handelt oder ob es mit der Art des  $\text{TiO}_2$  und der Belichtung zu tun hat. Für Bodenorganismen (Asseln) war bis zu einer Menge von  $1 \text{g/kgTiO}_2$ -NP im Futter kein Effekt nachweisbar [117].

### 4.4.3 Humantoxizität

Bisher wurden viele Studien mit  $\text{TiO}_2$  bisher durchgeführt, sowohl mit der Mikro- wie der Nano-Form, aber nur selten wurde zwischen den verschiedenen kristallinen und amorphen Formen unterschieden (Anatase/Rutil). Die meisten Ergebnisse zeigen keine oder nur eine geringe biologische Wirkung. Aber auch hier gilt die gleiche Regel, wie bei amorphen Silikaten im Vergleich zum Quarz: die kristalline Form zeigt größere Effektivität als die amorphe Form [118], wenn auch in dieser Studie generell nur eine niedrige Wirkung gefunden wurde. Mit  $\text{TiO}_2$  hat jedoch Günter Oberdörster nachweisen können, dass die entzündungssteigernde Wirkung von der Oberflächengröße der Partikel abhängt, also kleinere Partikel bei gleicher Massendosis eine höhere Wirkung zeigen als die korrespondierenden größeren [46, 119, 120]. In vielen Studien zeigen  $\text{TiO}_2$ -NP keine entzündungsfördernde Wirkung [121-123] und keinen oxidativen Stress [124]. Das Team um Professor Peter Gehr in Bern konnte allerdings auch nachweisen, dass  $\text{TiO}_2$ -NP nach dem Einatmen durchaus die Blut-Luft-Schranke überschreiten können und damit in den Organismus gelangen können [125, 126]. Der Dosisanteil, der letztlich die Gewebsbarriere überwindet, scheint aber nach gegenwärtigem Kenntnisstand sehr gering zu sein.

## 4.5 Aluminium(hydr)oxide

### 4.5.1 Form und Funktion in Textilien

Aluminium(hydr)oxide (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) werden immer wieder generell als für Textilien interessante NP erwähnt [15, 127]. Es stehen aber erst wenige Publikationen zur Verfügung. So beschreibt Kalari et al. [128], wie die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtung die Bruchfestigkeit der Textilfasern erhöhen soll. In einer Forschungsarbeit wurde nach Lösung gesucht, um die Elastizität zu erhalten und gleichwohl die Vorteile eines keramischen Materials (z.B. Resistenz gegenüber Hitze, Reibung und Licht) zu nutzen [129]. Dazu wurden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mikropartikel (ca.  $2\ \mu\text{m}$ ) in Polyesterurethan Bindersystem eingebettet und Polyamid-6-Monofilamente damit beschichtet (Abbildung 10). Es wäre auch möglich,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -NP einzubetten.

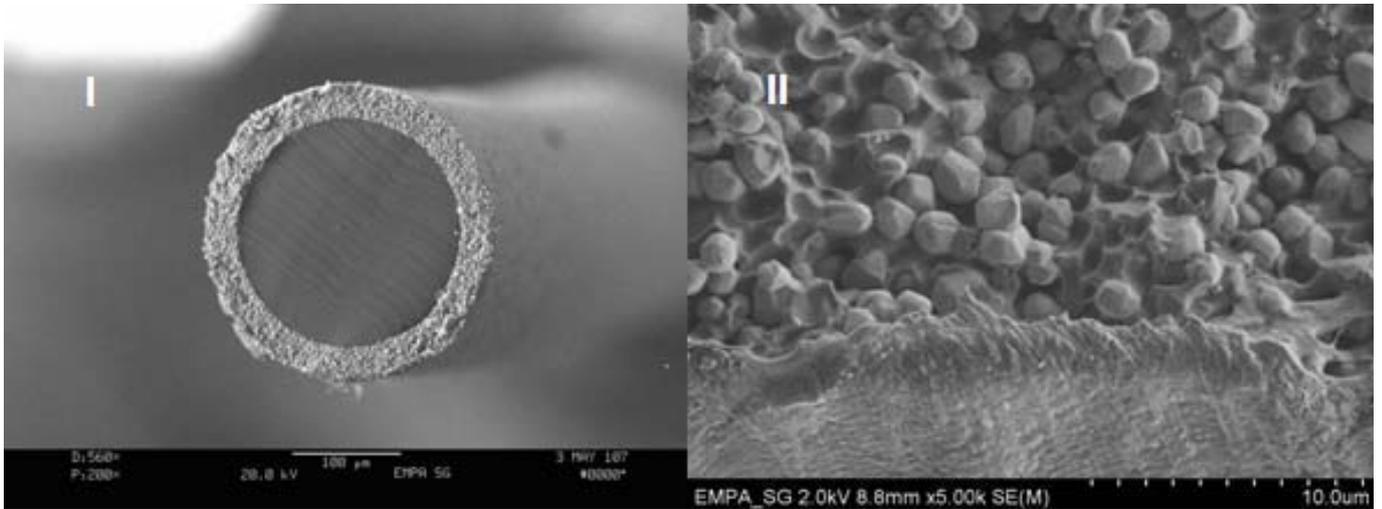


Abbildung 10: I) SEM (scanning electron micrograph) - Aufnahme eines Querschnittes einer Faser (PA 6), die mit einer Mikropartikel  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Polymer-Matrix beschichtet ist; II)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Mikropartikel in der Polymermatrix eingebettet [129].

#### 4.5.2 Umwelt und technische Systeme

Über das Umweltverhalten von künstlich hergestellten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -NP ist fast nichts bekannt. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass es sich ähnlich wie  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{ZnO}$  verhalten wird. Bei tiefen pH-Werten (unter 4) löst sich  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf und bildet dann hoch toxisches gelöstes  $\text{Al}^{3+}$ . Dieser Prozess ist hauptsächlich in versauerten Böden wichtig (Aluminiumoxide sind wichtige Bestandteile von Böden) und daher für die Diskussion des Umweltverhaltens von NP aus Textilien nicht zentral. Es kann erwartet werden, dass NP aus Textilien in der Schweiz hauptsächlich im Abwasser und im Abfall landen. In Abwasser und natürlichen Gewässern werden sich  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel nicht auflösen und stabil sein.

#### 4.5.3 Humantoxizität

Die Anzahl relevanter Arbeiten zu Aluminiumoxid ist gering, daher kann keine abschliessende Beurteilung vorgenommen werden. In einer vergleichenden Studie zusammen mit anderen Oxidpartikeln konnte nachgewiesen werden, dass Aluminiumoxid Partikel von 20 nm Durchmesser Entzündungen in Rattenlungen auslösen können. Einmal mehr zeigt diese Arbeit von Lu und Mitarbeitern auf, dass *in vitro* Daten nicht mit den Tierversuchen übereinstimmen können, was eine detaillierte Beurteilung nicht einfacher macht [86]. Wenn Aluminiumoxide in den Körper gelangen und via Blutkreislauf im Körper verteilt würden, könnten, wie kürzlich gezeigt, die cerebralen Blutgefässe geschädigt werden [130]. Dennoch zeigte eine sehr aktuelle Studie, dass in Tierversuchen selbst bei hoher inhalativer Belastung kaum ein Effekt nachweisbar war [131]. In diesem Projekt konnten auch in Zellkulturen mit Böhmit keine akut toxischen Effekte beobachtet werden.

## 4.6 Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT)

### 4.6.1 Form und Funktion in Textilien

Die Kohlenstoffnanoröhrchen (Carbon Nanotubes, CNT) stellen neben ZnO eine der vielfältigsten NP dar. Der Begriff „Kohlenstoffnanoröhrchen“ umfasst eine grosse Gruppe von NP, die sich bezüglich Durchmesser, Länge, Ein- bzw. Mehrwandigkeit, offene bzw. geschlossene Enden und mehr unterscheiden (siehe Abbildungen 11 und 12). Meist werden sie klassifiziert in einwandige (engl. single-walled carbon nanotubes (SWNTs)) und mehrwandige (engl. multi-walled carbon nanotubes (MWNTs)). Die CNT werden heute intensiv erforscht, um flammhemmende, Strom und Hitze leitende bzw. flammhemmende [23] oder zugfeste textile Fasern herzustellen [9, 132, 133].

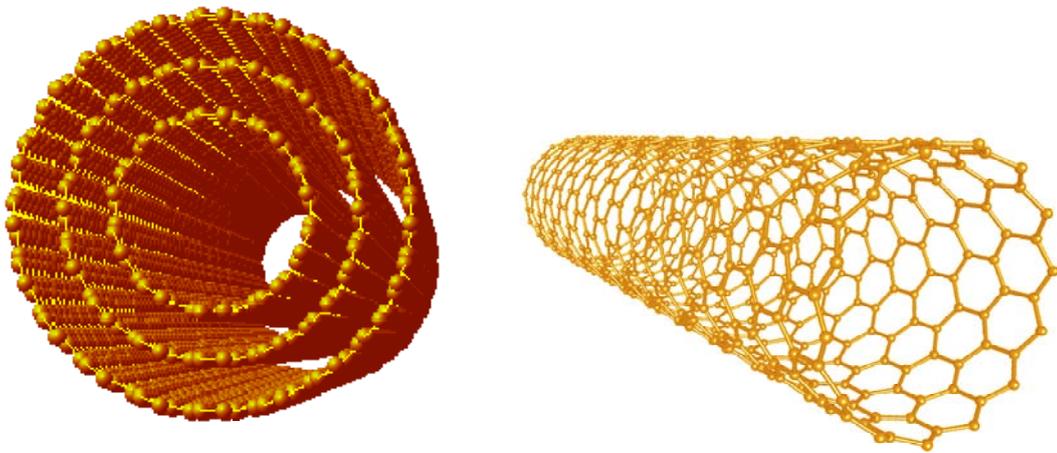


Abbildung 11: Schemata von Kohlenstoffnanoröhrchen in ihrer mehrwandigen (links) oder einwandigen (rechts) Form (H.F. Krug).

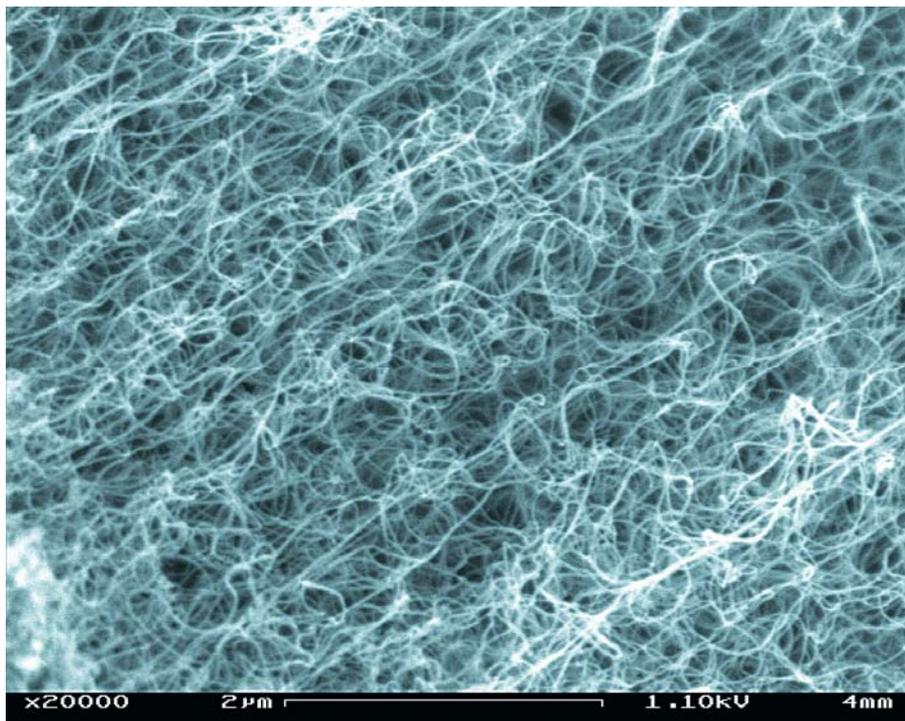


Abbildung 12: SEM (Scanning electron micrograph) von MWCNT-Teppich auf einem Silikon-Träger (Quelle: Empa)

#### **4.6.2 Umwelt und technische Systeme**

Das generelle Umweltverhalten der CNT ist schon relativ gut untersucht, vor allem im Hinblick auf die grundlegenden Reaktionen [134]. Studien in der Umwelt unter realistischen Bedingungen fehlen dagegen vollständig. Das Aggregationsverhalten der CNT hat bisher die meiste Aufmerksamkeit erhalten. Da nicht-modifizierte CNT stark aggregieren und sofort aus dem Wasser sedimentieren, ist schon recht gut untersucht worden, unter welchen Bedingungen CNT trotzdem stabile Suspensionen im Wasser bilden. Es hat sich gezeigt, dass natürliches organisches Material CNT relativ gut in Suspension halten kann [34, 35]. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass die meisten Untersuchungen mit nicht-funktionalisierten CNT gemacht worden sind. Funktionalisierte CNT sind in vielen Fällen deutlich besser wasserlöslich und agglomerieren viel weniger schnell als nicht-funktionalisierte CNT [135]. Diese funktionalisierten CNT sind daher länger mobil und landen vielleicht früher oder später in einer Trinkwasseraufbereitungsanlage oder werden in der Abwasser-Reinigungsanlage (ARA) nicht entfernt. Sie werden eher für Lebewesen im Wasser problematisch sein, während nicht funktionalisierte und aggregierte CNT eher für Lebewesen in Sedimenten ein Problem darstellen könnten.

Stoffflussmodellierungen haben gezeigt, dass mit den gegenwärtigen Verwendungen von CNT nur extrem tiefe CNT-Konzentrationen im Wasser zu erwarten sind (um die 0.003-0.02 ng/L) [65]. Dies kann sich jedoch ändern, wenn Produkte mit CNT auf den Markt kommen, welche einen anderen Lebenszyklus als die Polymere und Batterien haben, welche in der Modellierung berücksichtigt wurden, und wenn während des Gebrauchs eine signifikante Freisetzung erfolgen kann.

Es wurde gezeigt, dass sogar bei extrem hohen Konzentrationen von 250 mg/l CNT nicht nur keinen negativen Einfluss auf einen Belebtschlammreaktor haben, sondern die Schlammeigenschaften sogar verbessert wurden [136]. Effekte auf Wasserorganismen wurden erst bei Konzentrationen gefunden, die höher als einige mg/L waren [137], was die zu erwartenden Umweltkonzentrationen um ein Vielfaches übersteigt. Unterhalb von 40 mg/l wurden bis jetzt noch keine Effekte beobachtet [138]. In Bodenorganismen treten Effekte sogar erst bei noch höheren Konzentrationen von einigen g/kg auf [135]. Funktionalisierung der CNT führt generell zu einer geringeren Toxizität, doch sind dazu erst wenige Studien durchgeführt worden [139]. Obwohl CNT bis jetzt als persistent in der Umwelt angeschaut werden, hat eine erste Studie gezeigt, dass sie durch eine Enzym-katalysierte Reaktion abgebaut werden können [140].

#### **4.6.3 Humantoxizität**

Zu den Kohlenstoff-Nanoröhrchen, kurz CNT, gibt es mittlerweile eine Fülle von Studien, die sich mit der möglichen Toxizität dieses Materials beschäftigen, was die Situation für eine Bewertung ihrer Wirkungen aber nur oberflächlich betrachtet verbessert. Gerade die CNT sind ein gutes Beispiel dafür, dass viele Studien nicht gleichbedeutend sind mit einer verbesserten Diskussionsgrundlage. Die Vielzahl der Experimente ist mit sehr verschiedenen biologischen Systemen

durchgeführt worden, wobei häufig ganz unterschiedliche CNT benutzt wurden [27]. Diese gibt es in diversen Formen, mit verschiedenen Verunreinigungen (Tabelle 3) an amorphem Kohlenstoff und Katalysatormetallen (wie z.B. Nickel (Ni), Kobalt (Co), Eisen (Fe) oder Yttrium (Y)) [141] und in unterschiedlichen Längen, so dass alle diese Studien wieder nur „Einzelergebnisse“ sind.

Tabelle 3: Mögliche Bestandteile einer ungereinigten Probe von Kohlenstoffnanoröhrchen (verändert nach [142]).

Ungereinigte Proben von Kohlenstoffnanoröhrchen				
Nanoröhrchen		Kontaminanten		
einwandige CNT	mehrwandige CNT	Metalle	Organische Bestandteile	Supportmaterialien
< 5 nm Ø häufig Bündel	10 – 100 nm Ø	Typische Katalysatoren wie Fe, Ni, Mo u.a.	Amorpher Kohlenstoff	Typischerweise feines Aluminium, MgO oder SiO <sub>2</sub>
Länge sehr stark variierend, typischerweise hunderte von Nanometern bis viele Mikrometer		Nanopartikulär, kohlenstoffverkapselte Metalloxide	Mikrostrukturiert wie Carbon Black, Fasern, Zwiebelschalen	

Bei keiner anderen Stoffklasse sind die Widersprüche in den Ergebnissen dadurch so groß. So wird eine dosisabhängige Entzündungsreaktion gezeigt [143-147], während andere Gruppen keine Dosis-Abhängigkeit finden [148] oder überhaupt keine toxische Wirkung nachweisen können [149-151]. Bei der Induktion von reaktiven Sauerstoffspezies (engl. reactive oxygen species, ROS) durch CNT verhält es sich mit den Ergebnissen genauso. Zum einen werden ROS gefunden [143, 152], dann hängt die Produktion der ROS von den Metallen in den CNT-Fractionen ab [153], oder es gibt gar keine ROS-Produktion [150, 151]. Auf jeden Fall bilden die CNT eine Klasse neuer biopersistenter Materialien, der besondere Beachtung geschenkt werden sollte. CNT agglomerieren auf Grund ihrer chemisch physikalischen Eigenschaften sehr schnell in der Luft und in wässriger Umgebung und bilden lange steife Strukturen, welche von den Zellen nicht mehr in gleicher Weise aufgenommen werden können wie nicht agglomerierte CNT oder Agglomerate von sphärischen NP [154]. Die wenigen *in vivo* Studien haben gezeigt, dass es eine Bildung von Granulomata in den Lungen von Ratten und Mäusen gibt [147, 155], was *in vitro* ebenfalls beobachtet werden [150]. Die Verteilung im Organismus und die Aufnahme durch Zellen sind daher von besonderem Interesse, doch dazu gibt es bisher nur sehr wenige Informationen [156-158].

Die heutigen im Tonnenmassstab hergestellten CNT sind kurz (unter 20 Mikrometer) und relativ flexibel, so dass sie meistens in geknäulter Form vorliegen und sich ähnlich wie sphärische Partikel verhalten. Synthetisiert man dicke und lange (über 50 Mikrometer) MWCNT, so können sie in hohen Konzentrationen ähnliche Effekte wie Asbest auslösen, wenn sie inhalierbar sind, [159]. Die Wirkung von langen, dicken asbestähnlichen Fasern kann aufgrund der jetzigen Datenlage noch nicht abschliessend beurteilt werden.

## **4.7 Carbon Black (CB)**

### **4.7.1 Form und Funktion in Textilien**

Carbon Black (CB) wird wie die Aluminium(hydro)oxide generell als für die Textilien interessante NP erwähnt [15, 127]. Carbon Black sind agglomerierte Kohlenstoffpartikel, deren Primärpartikel nanoskalig sind [160]. Es gibt mehr als 100 verschiedene Güteklassen von CB. Im Unterschied zu Russ, der als Nebenprodukt bei verschiedenen Verbrennungsprozessen entsteht, haben die verschiedenen Güteklassen von CB definierte Eigenschaften und enthalten weniger Verunreinigungen. CB wird schon länger als Farbpigment und Stabilisator in v.a. technische Textilien (z.B. Autogurt) eingesetzt. Das Einbinden von CB als Füllmaterial in Polymere soll deren Beständigkeit gegenüber Chemikalien und Abrieb erhöhen und sie elektrisch leitfähig machen [25, 161]. Zudem wird nanoskaliges CB auch untersucht, um die Textilien zu färben und um eine bessere Farbbeständigkeit/Farbechtheit und Waschbeständigkeit zu erreichen [162].

### **4.7.2 Umwelt und technische Systeme**

Über das Umweltverhalten von CB ist nur sehr wenig bekannt. Sehr viel mehr Untersuchungen befassen sich mit Russ (Black Carbon; BC), welcher natürlicherweise und durch den Menschen verursacht bei jeder Verbrennung entsteht [163, 164]. Die Studien mit BC lassen sich jedoch nicht auf CB übertragen, da die Zusammensetzung des kontrolliert hergestellten CB sich sehr stark von derjenigen des Russes unterscheidet [165]. Ein direkter Vergleich von CNT mit CB ergab, dass CB zwar etwas toxischer war als CNT, mit einer LC50 (Wert bei dem 50% der Testorganismen starben) von 20-30 g/kg Sediment waren die Konzentrationen aber sehr hoch (für CNT > 264 g/kg) [135].

### **4.7.3 Humantoxizität**

Carbon Black oder Industrieruß spielt in unserer Gesellschaft eine relativ große Rolle. Die Verwendung in Druckern und Kopierern, aber auch als Beimischung in Autoreifen macht deutlich, in welcher großen Mengen dieses Material eingesetzt wird. Nun wird es auch vermehrt für die Verwendung in Textilien erforscht oder als Färbemittel in Lederwaren gebraucht und könnte damit weitere Quellen für mögliche Expositionen des Menschen eröffnen. Wie steht es nun um die möglichen gesundheitlichen Effekte dieses Materials in seiner Nanoform? Eine Vielzahl von Studien hat sich bereits mit dem Ruß beschäftigt, da er in seiner sehr reinen Form als gute Kontrolle zu den umweltrelevanten Feinstäuben dient, die ja neben Ruß eine Vielzahl weiterer Substanzen und Chemikalien enthalten. Aus diesem Grund sollen an dieser Stelle nur einige wichtige Studien aufgeführt werden, die für die Verwendung des Carbon Black auch in Textilien eine Relevanz aufweisen. In Zellversuchen konnte gezeigt werden, dass in hohen Dosen (100 µg/ml) Carbon

Black genotoxisch wirkt d.h. es kann die Erbsubstanz schädigen [166]. In vivo Studien ergaben eine Auslösung unterschiedlicher Stufen von Stress und Entzündungsreaktionen durch Carbon Black je nach Verabreichungsart [167-170]. Im Vergleich zu nanoskaligen Partikeln aus Verbrennungsprozessen ist Carbon Black weniger schädlich. Wie viel CB tatsächlich aus Textilien wieder durch Abrieb frei wird und inhalierbar werden könnte ist unklar.

## **4.8 Schichtsilikate (z.B. Montmorillonit)**

### **4.8.1 Form und Funktion in Textilien**

Von Interesse für textile Anwendungen sind die Schichtsilikate (engl. layered silica, "nanoclay"), insbesondere Montmorilloniten ( $\text{Al}_2[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) wegen ihrer grossen Oberfläche, aber auch Hektorite und Saponite. Die nanoskalige Schichtsilikate sollen verbesserte Eigenschaften haben: z.B. erhöhte UV- und Hitze-Resistenz, herabgesetzte Entflammbarkeit und Gasdurchlässigkeit und erhöhte Bioabbaubarkeit von bioabbaubaren Polymeren. Die Schichtdicke der – nanoskaligen Schichtsilikate liegt etwa bei 1 nm und die seitliche Dimension der Schicht variiert von 30 nm bis hin zu mehreren Mikrometern [11]. Die nanoskaligen Schichtsilikate bestehen aus hydratisierten Aluminosilikaten (hydrous aluminosilicate) von geringer Dichte [10]. Nanoskalige Schichtsilikate werden aber auch als Träger von Wirkstoffen erforscht [22]. Ausserdem lässt sich die Färbbarkeit von Polypropylen (PP) - Fasern verbessern, indem an den Oberflächen der Ton-NP ausreichend viele Bindungsstellen für den Farbstoff in die Faser eingebracht werden [10].

### **4.8.2 Umwelt und technische Systeme**

Das Umweltverhalten von künstlich hergestelltem Montmorillonit ist bisher nicht untersucht worden. Die Reaktionen von natürlichem Montmorillonit sind dagegen gut untersucht (insbesondere die Adsorptionseigenschaften gegenüber Metallen und organischen Stoffen). Modifizierte Montmorillonite werden seit vielen Jahren im Hinblick auf ihre Eignung zum Entfernen von Schadstoffen aus Wasser untersucht [171]. Diese Stoffe werden daher eher als eine Chance als eine Gefahr für die Umwelt gesehen, wobei dies natürlich von der Art der Funktionalisierung abhängt.

### **4.8.3 Humantoxizität**

Zur Erforschung der gesundheitlichen Effekte der Schichtsilikate sind nicht sehr viele Studien durchgeführt worden, aber es scheint Konsens zu herrschen, dass die NovaSil Tone (Montmorillonit) eher protektiven Charakter haben. So haben mehrere Studien zeigen können [172-174], dass die Schichtsilikate in der Nahrung vor einer Vergiftung mit Aflatoxin schützen und die Schichtsilikate keine negativen Effekte auf den Menschen haben [175] und auch nicht den Mine-

ralienhaushalt zwischen schwangeren Ratten und deren Föten verändern [176]. Da sich diese Schichtsilikate auch für das Einspinnen in Textilfasern eignen [177], kann oder muss wohl auch von einer Exposition über diesen Weg ausgegangen werden. Der Beitrag wird jedoch so gering sein, dass er im Vergleich zu der Nahrungsmittelaufnahme kaum ins Gewicht fällt, was die Verwendung wohl als eher unproblematisch erscheinen lässt.

## **4.9 Weitere: Kupfer (Cu), Gold (Au), Eisen(hydr)oxide, Polypyrol, Polyanilin**

### **4.9.1 Form und Funktion in Textilien**

In manchen Publikationen werden NP aus Kupfer, Gold und Eisenoxid für textile Anwendungen beschrieben [127, 178]. Eisenoxid und vor allem so genannte SPION (superparamagnetic ironoxide nanoparticles, welche mehrfach beschichtet sind) werden häufig bei medizinischen Studien eingesetzt, da sie über externe Magnetfelder beeinflussbar sind. Eisenoxid könnte aber theoretisch auch – wie Kupfer und Gold - genutzt werden, um Fasern leitfähig zu machen, z.B. für Smart Textiles. Es scheint jedoch, dass diese Nanomaterialien aus verschiedenen Gründen (z.B. Kosten, Hautverträglichkeit, Funktionalität) nicht intensiv für die Verwendung in Textilien erforscht werden. Polypyrol und Polyanilin, werden hingegen vermehrt für leitfähige Textilien erforscht [179-181].

### **4.9.2 Umwelt und technische Systeme**

Es liegen einige wenige Studien vor, die sich mit den Umweltauswirkungen metallischer Cu-NP befassen. Es zeigt sich, dass sich Cu, ähnlich wie Ag, auflösen kann [182] und dann das gelöste Cu-Ion als hoch toxische Substanz auf Organismen wirkt [183], wobei andere Studien wiederum zeigen, dass das gelöste Cu die Toxizität der NP nicht erklären kann [184]. Die Toxizität von Kupfer in natürlichen Gewässern ist äusserst gut untersucht; sie ist sehr stark von der starken Bindung von Cu durch natürliches organisches Material abhängig, welches die Cu-Toxizität stark erniedrigt.

Fast nichts ist über das Umweltverhalten und die Effekte von Gold-NP bekannt. Es konnte aber nachgewiesen werden, dass Ag-NP toxisch auf Algen wirken [185] und dass gelöstes organisches Material zu einer Stabilisierung der Partikel unter Umweltbedingungen führen kann, d.h. dass die Partikel stabil im Wasser vorliegen und nicht mehr agglomerieren und sedimentieren.

Erst wenige Studien haben sich mit technisch hergestellten Eisenoxid-NP befasst, unzählige hingegen mit Eisenoxiden in der Umwelt. So wird in der Wasseraufbereitung gelöstes Eisen zugegeben, was zur sofortigen Fällung von Eisenoxiden führt, welche Primärpartikel im Nanobereich haben. Diese Zugabe wird sowohl für die Phosphatfällung als auch für die Entfernung von Trübstoffen verwendet, was zeigt, dass die gebildeten Partikel fast vollständig aus dem Wasser ent-

fernt werden können. Das natürliche organische Material und der pH-Wert haben dabei den grössten Einfluss auf die Stabilität von Eisenoxid-NP [49]. In einer Studie mit Pflanzen konnte gezeigt werden, dass Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) zwar von den Wurzeln aufgenommen wird, aber keine Effekte erzeugt [186].

#### 4.9.3 Humantoxizität

Einige Studien zu Eisen(hydr)oxid liefern grobe Hinweise auf eine mögliche toxikologische Bewertung, jedoch unabhängig von einer textilen Anwendung. Menschliche Stammzellen wurden über sehr lange Zeit mit Eisenoxid-NP behandelt, ohne dass ein negativer Einfluss beobachtet wurde [187], vor allem bei den in der Regel beschichteten Eisenoxid-NP ergaben sich keine Hinweise auf eine Toxizität [188-191]. In einigen Experimenten verursachten die Eisenoxide einen erhöhten oxidativen Stress, was allerdings bei den häufig verwendeten Konzentrationen nicht erstaunt, da Eisen ein oxidativ aktives Element darstellt und über die Oberflächenchemie der Partikel mit Fenton-ähnlichen Reaktionen Sauerstoffradikale gebildet werden können [87, 187]. Aber auch für diesen Endpunkt gibt es Hinweise, dass beschichtete Eisenoxid-NP diese Reaktion nicht hervorrufen [192]. Alle Ergebnisse zusammengenommen sind die Eisenoxid-NP eher unkritisch, allerdings ist die Datenlage nicht ausreichend, um eine relevante Bewertung vorzunehmen. Vor allem gibt es derzeit keinerlei systematische Erforschung der Haltbarkeit der Beschichtung der Metalloxidpartikel, daher ist es sicher in der Zukunft von erhöhtem Interesse, über die Lebensdauer der Beschichtungen in oder auf lebenden Systemen/Organismen etwas zu erfahren.

Wesentlich unklarer stellt sich die Situation bezüglich Kupfer, Polypyrol und Polyanilin dar. Hier sind nur wenige Studien zugänglich oder durchgeführt worden, die sich aber nicht mit dem Thema Textilien beschäftigen. So sind z.B. für Kupfer-NP zwei Studien in der jüngsten Vergangenheit erschienen [193, 194], die eine Toxizität beschreiben, wenn die Kupfer-NP in relativ hoher Dosis über den Magen-Darm-Trakt (100-1000 mg/kg KG) verabreicht wurden. Dabei wurden die Kupfer-NP als „moderat toxisch“ eingestuft, da diese nur in sehr hohen Konzentrationen zu einer Reaktion in den Tieren führten.

Für Gold-NP sind deutlich mehr Studien vorhanden, da sich Gold-NP sehr gut als Modellpartikel eignen und in diskreten Grössen hergestellt werden können. Durch die relativ gute Analyse in Zellen und Geweben wurden auch einige Inhalations- und Injektionsstudien am Tiermodell publiziert. Neben der Tatsache, dass die Gold-NP zu einem sehr kleinen Anteil (< 1 Promille) die Lungenbarriere überwinden können, haben die meisten Experimente ergeben, dass auch Gold wenig kritisch zu sein scheint. Dennoch sind gerade bei Gold die Ergebnisse noch relativ widersprüchlich. Myllynen und Mitarbeiter [195] haben festgestellt, dass PEGylierte Gold-NP nicht über die menschliche Plazentaschranke transportiert werden. Andere Gruppen von Wissenschaftlern konnten zeigen, dass die Gold-NP in die Zellen aufgenommen werden [196] und dies wohl mithilfe des Proteins Transferrin [197]. Selbst direkt injizierte Gold-NP wurden grossenteils in der Leber

von Kupferzellen phagozytiert und über die Niere ausgeschieden [198]. Sie wurden als untoxisch und biokompatibel eingestuft [199]. Im Gegensatz dazu wurde von Kreyling und seinen Kollegen gezeigt, dass Gold-NP die Luft-Blutbarriere überschreiten können und sich im Körper verteilen, was von dieser Gruppe als kritisch angesehen wird [200].

## **5 Schlussfolgerungen**

### **5.1 Generelle Schlussfolgerungen bezüglich Umwelt- und Gesundheitsaspekte der synthetischen Nanopartikel**

Synthetische Nanopartikel (NP) werden heute in zahlreichen Varianten erforscht und zum Teil schon in Nanotextilien eingesetzt. NP können sich trotz gleicher Zusammensetzung in ihrer Morphologie stark voneinander unterscheiden. Dies bedeutet, dass sie sich auch bezüglich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheiden und wahrscheinlich auch in ihrer Wirkung auf Umwelt und die Gesundheit. Zudem werden die NP oft an ihrer Oberfläche funktionalisiert, was die Vielfalt um eine weitere Stufe erhöht. Es wird vermutet, dass hauptsächlich die Oberfläche der NP die Wirkung auf die Umwelt und die Gesundheit bestimmt. Diese große Vielfalt ist mit ein Grund, wieso es nicht leicht ist, generelle Aussagen zu möglichen Wirkungen der NP zu machen, und wieso es unumgänglich ist, die verschiedenen Variationen der NP von Fall zu Fall zu untersuchen.

Bisher wurden in den meisten Studien zur Umwelt- und Gesundheitsauswirkung der NP nur die nicht funktionalisierten NP (engl. „pristine“ nanoparticles) untersucht. Akute Effekte sind in den hier beschriebenen Untersuchungen in der Regel erst bei unrealistisch hohen Konzentrationen aufgetreten. Chronische Effekte wurden bisher wenig untersucht, da diese Methoden viel aufwändiger sind. In vielen Fällen ist es auch schwierig zu klären, ob ein Effekt durch den NP an sich oder als Folge seiner Auflösung und Bildung toxischer gelöster Metalle auftritt. Dennoch geben einige der Studien Aufschluss über die möglichen biologischen Wirkungen. So wurden im deutschen Projekt NanoCare sowohl *in vitro* als auch *in vivo* Schwellenwerte (Lowest Observed Effect Level = LOEL und NoObserved Effect Level = NOEL) bestimmt, was für zukünftige Studien sicher sehr wertvoll sein wird. Eine große Schwierigkeit besteht jedoch darin, dass es bisher nicht möglich ist „No-Effect-Studies“ zu publizieren. Erst wenn alle Experimente und Versuchsreihen, die keine Effekte ergeben haben, publiziert werden, wird es möglich sein, diese Resultate in die allgemeinen Risikoüberlegungen aufzunehmen.

### **5.2 Umwelt, Gesundheit, Sicherheit: „EHS – Cockpit“**

In den folgenden Unterkapiteln und Tabellen geben wir eine Übersicht zu unseren Einschätzungen zu den möglichen Auswirkungen der synthetisch hergestellten NP auf die Gesundheit, Um-

welt, sowie Sicherheit und Nachhaltigkeit (EHS, environment health and safety). Unsere Einschätzungen beruhen auf dem heutigen Stand der Forschung. Diese Beurteilung muss selbstverständlich laufend den neuen Erkenntnissen aus der Forschung angepasst werden.

## **Umwelt und Gesundheit**

Die beiden Tabellen zu Gesundheit (Tabelle 4) und Umwelt (Tabelle 5) enthalten unsere erste tendenzielle Einschätzung basierend auf dem heutigen Stand des Wissens.

Bezüglich der Gesundheit stufen wir basierend auf dem heutigen Wissensstand, NP aus Silber (Ag), Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) und Siliziumdioxid (SiO<sub>2</sub>) eher als unbedenklich ein. Dies deckt sich im Wesentlichen mit den Studien und Beobachtungen aus anderen Anwendungsbereichen, wie z.B. den Nahrungsmitteln. Dort sind Siliziumdioxid und Titandioxid als Inhaltsstoffe bzw. Nahrungsmitteladditiva zugelassen, was für ihre Unbedenklichkeit als Substanz oder Material spricht. Es bleibt die kleine Unsicherheit, inwieweit sich diese Materialien gleich verhalten, wenn die Partikel in der jeweiligen Anwendung besonders klein, eben im Nanobereich liegen. Allerdings sprechen verschiedene Studien nicht für eine deutliche Veränderung des Verhaltens in biologischen Systemen. NP aus Aluminium(hydr)oxide und Montmorillonit können derzeit nicht beurteilt werden, da es einfach keine Studien zu diesen beiden Materialien gibt. Aber auch hier verändert sich die Situation langsam, da z.B. im Projekt NanoCare zum Aluminiumhydroxid-oxid (Böhmit) sowohl *in vitro* als auch *in vivo* Experimente durchgeführt wurden. Bei den Kohlenstoffnanoröhrchen ist eine Beurteilung ebenfalls sehr schwierig, da die Variabilität der verwendeten Materialien sehr gross ist und damit ein direkter Vergleich aller Ergebnisse nicht möglich ist. Hier sind Hinweise sowohl für eine toxische Wirkung als auch für ihre Unbedenklichkeit vorhanden, so dass erst nach einer systematischen Untersuchung dieses Materials zutreffende Aussagen möglich erscheinen. ZnO und CB dagegen sind zwei Materialien, die in biologischen Systemen nachgewiesenermaßen Reaktionen hervorrufen können. So können sie Gewebebarrieren überschreiten und es gibt Hinweise auf eine DNA-schädigende Wirkung. Allerdings muss auch in diesen Fällen betont werden, dass die Effekte erst in einem sehr hohen Konzentrationsbereich auftreten. Diese Konzentrationen spielen selbst in Worst-Case-Szenarien nur selten eine Rolle, so dass nicht von einer bedenklichen Situation gesprochen werden kann.

Tabelle 4: Einschätzung verschiedener Nanomaterialien zu ihrer biologischen Wirkung (Gesundheit) auf der Basis der veröffentlichten Studienergebnisse zu verschiedenen biologischen Endpunkten.

GESUNDHEIT	Ag <sup>a)</sup>	ZnO <sup>c)</sup>	TiO <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	SiO <sub>2</sub> <sup>a)</sup> amorph	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup># b)</sup>	Montmorillonit <sup>b)</sup>	CNT <sup>b)</sup>	CB <sup>c)</sup>
Chronische Toxizität (Langzeiteffekte zu erwarten, PNEC/PEC), Schwellenkonzentration bekannt	+	+	±	-	n.u.	—	+	++
Akute Toxizität	-	+	—	—	-	—	±*	+
DNA-Schädigung	-	+	-	-	n.u.	n.u.	-	+
Hirnschäden: Schädigung des zentralen Nervensystems	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.
Gewebebarrieren: Überschreiten und Schädigung von Gewebebarrieren (z.B. Blut-Hirn-Schranke, Luft-Blut-Schranke, Plazenta-Schranke)	n.u.	n.u.	+	+	- <sup>#</sup>	n.u.	-	+
Haut	—	—	—	—	n.u.	n.u.	-	-
Verdauung	-	±	-	-	n.u.	-	-	-
Lunge	-	+	-	-	-	n.u.	+	+

Der Buchstabencode gibt unsere gesamtheitliche Beurteilung bezüglich des konkreten Nanomaterials an. a): eher unbedenklich; b): grosse Unsicherheit aufgrund schwacher Datenlage; c): biologische Wirkungen nachweisbar. Diese Einschätzung sagt nichts aus über die Relevanz der Risiken von NP im Vergleich zu den Risiken von unabsichtlich produzierten nanoskaligen Partikeln z.B. aus dem Verkehr.

\*: Meist abhängig von Kontaminanten in den Proben (vor allem Übergangsmetalle wie Eisen, Nickel, Kobalt etc.), #: Untersucht wurde AlOOH in der Lunge. Legende: + trifft zu, ± schwache Indizien vorhanden, - trifft nicht zu, n.u. nicht untersucht (hohe Unsicherheit)

Bezüglich der Umwelt ergibt sich ein etwas anderes Bild im Vergleich zur Gesundheit. Siliziumdioxid, Aluminium(hydr)oxide, Montmorillonit, CNT und CB scheinen eher unbedenklich zu sein, während Silber und ZnO problematischer sind, vor allem, da sie sich auflösen und das gelöste Ion bekanntermassen eine toxische Wirkung auf Organismen hat. Bei TiO<sub>2</sub> spielt die Auflösung zwar keine Rolle, doch wird es in relativ hohe Mengen eingesetzt und ist dasjenige NP, bei welchem Effekte in einigen Studien schon bei recht tiefen Konzentrationen beobachtet werden konnten. Jedoch sind diese Effekte immer noch relativ schwach verglichen zum Beispiel mit einigen in der Schweiz zugelassenen Pestiziden. Diese Einschätzungen müssen neu angepasst werden, je nach dem wie viele neue Nano-Produkte mit welchen spezifischen Lebenszyklen auf den Markt kommen.

Tabelle 5: Einschätzung der Umweltauswirkungen von Nanopartikeln.

UMWELT	Ag <sup>c)</sup>	ZnO <sup>c)</sup>	TiO <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	SiO <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	Montmorillonit <sup>a)</sup>	CNT <sup>a)</sup>	CB <sup>a)</sup>
Hinweise auf Schädigungen (bei realistischen Konzentrationen)	+	+	+	--	--	--	--	--
Löslichkeit in wässrigen Medien erhöht toxische Wirkung (++) , reduziert toxische Wirkung (--)	++	++	0	--	++	0	0	0
Tendenz zu Agglomeration (--) und damit Sedimentation oder nicht (++)	-	-	--	-/+	--	+	--	-
Gelangt durch ARA in Gewässer (++) , wird in ARA eliminiert (--)	-	n.u.	-	-	-	n.u.	n.u.	n.u.
Ist stabil während der Verbrennung in der KVA (++) , verbrennt (--)	+	+	++	++	++	++	--	--

Der Buchstabencode gibt unsere Beurteilung bezüglich der Umwelteffekte für konkrete Nanomaterialien an. a): eher unbedenklich; b): grosse Unsicherheit aufgrund schwacher Datenlage; c): Wirkungen auf die Umwelt kann erwartet werden. Diese Einschätzung sagt nichts aus über die Relevanz der Risiken von NP im Vergleich zu den Risiken von unabsichtlich produzierten nanoskaligen Partikeln z.B. aus dem Verkehr. Legende: + trifft zu, ± schwache Indizien vorhanden, - trifft nicht zu, n.u., nicht untersucht (hohe Unsicherheit)

## Sicherheit

Die unterschiedlichen Eigenschaften der NP bezüglich Sicherheit lassen sich nicht sinnvoll in Tabellenform darstellen. Ein Sicherheitsaspekt ist die Staubigkeit der NP. Mit der Staubigkeit wird die Eigenschaft von Materialien beschrieben, als Staub in die Atemluft überzugehen. Die Staubigkeit ist aber nur bedingt von der NP-Art abhängig, sondern vermutlich v.a. von vielen weiteren Faktoren wie Struktur und Grösse der NP. So scheinen zum Beispiel manche Typen von CNT als Pulver weniger zu agglomerieren und sich staubiger zu verhalten als andere Typen von CNT. Bezüglich der Bildung von explosionsfähigen Staub-/Luftgemischen verhalten sich NP wahrscheinlich nicht ganz anders als grössere Partikel. Eine Gefährdung durch Staubexplosionen setzt aber das Vorhandensein von brennbaren Partikeln wie organische Verbindungen oder reaktive Metalle (z.B. Aluminium) voraus. Die technisch verbreiteten oxidischen Partikel wie ZnO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder TiO<sub>2</sub> sind diesbezüglich als inert zu betrachten.

Generell gibt es noch Unsicherheiten, wie die realen Expositionssituationen gegenüber NP am Arbeitsplatz und für die Konsumenten aussehen, da erst wenige Messungen durchgeführt wurden. Die Exposition gegenüber NP vor allem über den Atemtrakt sollte jedoch so gering wie möglich gehalten werden.

Weitere Angaben:

<http://www.suva.ch/nanopartikel>, [http://www.suva.ch/nanopartikel\\_an\\_arbeitsplaetzen.pdf](http://www.suva.ch/nanopartikel_an_arbeitsplaetzen.pdf)

## **Sustainability – Nachhaltigkeit**

Das „S“ im „EHS“ könnte auch für „Sustainability“ stehen. Gerne hätten wir in Tabellenform die Vor- und Nachteile der einzelnen Nanomaterialien auch bezüglich der ökologischen Nachhaltigkeit zusammengestellt. Dies scheitert jedoch daran, dass die NP auf ganz verschiedene Arten hergestellt werden können. So können Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) zum Beispiel durch Schweißprozesse (engl. welding) oder chemische Gasphasenabscheiden (engl. chemical vapour deposition) oder Laser-Ablations-Verfahren hergestellt werden. Je nach Herstellungsprozess werden mehr oder weniger Energie, unterschiedlich schädliche Hilfsstoffe und unterschiedlich knappe Rohstoffe für die Produktion der gleichen NP gebraucht. Ausserdem entstehen während der Produktion der NP, je nach Herstellungsverfahren, unterschiedlich grosse Mengen von schädlichen Nebenprodukten und Abfall. Ökobilanz-Experten sind daran, diese Daten zu erheben, um Aussagen über die relative ökologische Performance von Nanoprodukten machen zu können. Zur Nachhaltigkeit gehören auch die möglichen Auswirkungen der NP auf die menschliche Gesundheit und Umwelt, die in den vorhergehenden Kapiteln diskutiert wurden (vgl. Tabellen 4 und 5). Die NP können während aller Lebenszyklusphasen eines Textiles unabsichtlich freigesetzt werden und mit Menschen (Arbeiter, Konsumenten) und der Umwelt in Kontakt kommen. Diese unabsichtliche Exposition gegenüber NP hängt nicht nur von den NP selber ab, sondern vor allem, wie sie in das Textil eingebettet sind („Design“) und welche äusseren Faktoren während des Lebenszyklus auf das Textil einwirken [9]. Ein weiterer wichtiger Aspekt der Nachhaltigkeit ist die Recyclierfähigkeit und die Entsorgung der neuen Nanomaterialien und Nanoprodukte. Hierzu gibt es erst spärliche Untersuchungen. Ausserdem scheint es möglich, dass in der Forschung die möglichen Nachhaltigkeitspotentiale der neuen Nanomaterialien besser ausgeschöpft werden könnten, wenn Forschungsprogramme dies gezielt unterstützen würden.

## **6 Ausblick**

### **6.1 Prioritäten für weitere Forschung**

Wie in diesem Bericht erläutert, wurden bisher in den Untersuchungen bezüglich der Auswirkungen der NP auf die Umwelt und Gesundheit in den meisten Fällen nur unbehandelte (engl. pristine), also nicht funktionalisierte NP untersucht. Daher ist es wichtig, in Zukunft auch funktionalisierte, gealterte und unabsichtlich aus Nanoprodukten freigesetzte NP zu testen. Die Auswirkungen der synthetischen NP wurden bisher nicht mit den Auswirkungen von alternativen Substanzen mit ähnlicher Funktion verglichen.

Um die Exposition gegenüber den NP besser zu verstehen, müssten vermehrt Anstrengungen unternommen werden, um:

- die gesamten produzierten NP-Mengen zu erfassen

- die unabsichtliche Freisetzung der NP aus Nanoprodukten zu untersuchen

Um die biologischen Wirkungen von NP besser zu verstehen und Risiken zu vermeiden, müssten in Zukunft vor der Verwendung von NP in Textilien immer:

- die Bioverfügbarkeit untersucht werden
- eine Sicherheitsbewertung mindestens auf der Basis von in vitro Studien (Biokompatibilität, Toxizität) durchgeführt werden.

Um zu beurteilen, ob und in welchen Anwendungen die Nanomaterialien gegenüber konventionellen Substanzen bezüglich den Auswirkungen Vorteile haben, müssen Nanomaterialien mit alternativen Substanzen gleicher Funktionalität über den Produktlebenszyklus verglichen werden (z.B. antibakterielles nanoAg mit verschiedenen Bioziden oder flammhemmende Nanomaterialien mit konventionellen flammhemmenden Substanzen).

## **6.2 Wert der Begleitforschung**

Die Begleitforschung widmet sich in erster Linie den möglichen Auswirkungen der neuen Nanomaterialien auf Umwelt, Gesundheit, Sicherheit und Nachhaltigkeit, dabei wird gleichzeitig auch Wissen generiert, das für die Verbesserung der Qualität des Produkts (z.B. Funktionalität, Wirksamkeit, Langlebigkeit, Sparsamkeit) genutzt werden kann und für eine ganzheitliche Beurteilung eines Produktes unerlässlich ist. Begleitforschung, wie wir diese verstehen, ist innovationsfördernd und nicht, wie manche glauben mögen, innovationshemmend.

## **6.3 Das Engagement der Empa**

Die Empa hat sich auf dem Gebiet der Nanotechnologie, das heisst der anwendungsorientierten Nutzung von nanoskaligen Materialien und deren Effekten in der Textil- / Faser-Forschung etabliert. Sie verfügt über ein breites, interdisziplinäres Know-how in diesem Grenzbereich zwischen Physik, Chemie und Biologie. In partnerschaftlichen Projekten setzen wir unsere Erfahrungen in allen Bereichen der Nanotechnologie für vielversprechende Anwendungen ein. So entwickeln wir innovative Lösungen für neue funktionale Textilien und arbeiten an umfassenden Konzepten für die Bestimmung von möglichen Risiken für Mensch und Umwelt.

So kann die Empa zu folgenden Themen konkret Arbeiten beitragen, um sicherere Nanotextilien von hoher Qualität zu entwickeln:

- Lebenszyklusbetrachtungen der Nanoprodukte zur Identifikation kritischer Phasen und Chancen und dem Vergleich mit Alternativen.
- Freisetzung von NP während Gebrauch und Wäsche
- Charakterisierung des Umweltverhaltens der freigesetzten NP
- Toxikologische Untersuchungen in verschiedenen biologischen Systemen

## Danksagung

An dieser Stelle möchten wir all jenen Experten danken, die mit ihrem Fachwissen und ihren Erfahrungen zum Inhalt dieses Berichtes beigetragen haben:

Dr. Ch. Bosshard, SUVA

Dr. P. Brühwiler, Empa

Dr. T. Graule, Empa

M. Halbeisen, Empa

P. Kralicek, Empa

Dr. St. Wengert, BAG

Dr. Ch. Studer, BAFU

Die Kommission für Umwelt und Technologie (KUT), des TVS Textilverband Schweiz ([www.swisstextiles.ch](http://www.swisstextiles.ch)) hat diesen Bericht zusammen mit der Empa finanziert und mit ihrem fachlichen Wissen unterstützt. Für diese wertvolle Unterstützung danken wir den Mitgliedern der KUT:

M. Bickel, TVS Textilverband Schweiz

P. Eschler, Chr. Eschler AG

S. Gleich, Kuny AG

A. Gunkel, Keller AG

W. Huber, Hermann Bühler AG

U. Isler, C. Beerli AG

J. Lingg, Mammut Sports Group AG

M. Rüedi, EMPA

Die Verantwortung für diesen Bericht tragen ausschliesslich die Autoren

## Literatur

1. Borm, P. J. A.; Robbins, D.; Haubold, S.; Kuhlbusch, T.; Fissan, H.; Donaldson, K.; Schins, R.; Stone, V.; Kreyling, W.; Lademann, J.; Krutmann, J.; Warheit, D.; Oberdorster, E., *The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC. Particle Fiber Toxicol.* 2006, 3, 11.
2. *SwissRe Nanotechnologie: Kleine Teile - grosse Zukunft?*; Zürich, 2004; p 57.
3. Oberdorster, G.; Oberdorster, E.; Oberdorster, J., *Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. Environ. Health Perspect.* 2005, 113, (7), 823-839.
4. Nel, A.; Xia, T.; Mädler, L.; Li, N., *Toxic potential of materials at the nanolevel. Science* 2006, 311, 622-627.
5. Hoet, P.; Boczkowski, J., *What's new in Nanotoxicology? Brief review of the 2007 literature. Nanotoxicology* 2008, 2, (3), 171-182.
6. *ISO Nanotechnologien - Terminologie und Begriffe für Nanoobjekte - Nanopartikel, Nanofaser und Nanoplättchen* 2008.
7. SCENIHR, *Scientific Committee on Emerging and Newly-Identified Health Risks: The existing and proposed definitions relating to products of nanotechnologies.* 2007.
8. *Hessen NanoProduktion-Innovationspotenziale für hessische Unternehmen durch Nanotechnologien in Produktionsprozessen; Hessisches Ministerium für Wirtschaft, Verkehr und Landesentwicklung: 2007.*
9. Som, C.; Halbeisen, M.; Koehler, A. *Integration von Nanopartikeln in Textilien Abschätzungen zur Stabilität entlang des textilen Lebenszyklus; Empa/TVS: St. Gallen, 2009; p 45.*
10. Qian, L., *Nanotechnology in textiles: Recent, developments and future prospects. Aatcc Review* 2004, 4, (5), 14-16.
11. Patanaik, A.; Anandjiwala, R. D.; Rengasamy, R. S.; Ghosh, A.; Pal, H., *Nanotechnology in fibrous materials - a new perspective. Textile Progress* 2007, 39 (2), 67-120.
12. *Euratex Strategic research agenda; 2006; p 41.*
13. *BMBF, Bekanntmachung des Bundesministeriums für Bildung und Forschung von Richtlinien zur Förderung von Forschungs- und Entwicklungsvorhaben zum Thema "Nanotextil - Nanotechnologie für textile Anwendungen". In 2007.*
14. Höck, J.; Hofmann, H.; Krug, H.; Lorenz, C.; Limbach, L.; Nowack, B.; Riediker, M.; Schirmer, K.; Som, C.; Stark, W.; Studer, C.; von Götz, N.; Wengert, S.; Wick, P. *Guidelines on the Precautionary Matrix for Synthetic Nanomaterials; 2008.*
15. Coyle, S.; Wu, Y. Z.; Lau, K. T.; De Rossi, D.; Wallace, G.; Diamond, D., *Smart nanotextiles: A review of materials and applications. Mrs Bulletin* 2007, 32, (5), 434-442.
16. Lo, L. Y.; Li, Y.; Yeung, K. W.; Yuen, C. W. M., *Indicating the development stage of nanotechnology in the textile and clothing industry. International Journal of Nanotechnology* 2007, 4, (6), 667-679.
17. Siegfried, B. *NanoTextiles: Functions, nanoparticles and commercial application; ETHZ/Empa/TVS: St. Gallen, 2007; p 44*
18. Som, C.; Halbeisen, M.; Koehler, A. *Einschätzungen zu „Nano“-Textilien und Entwicklungstrends - Umfrage; Empa/TVS: St. Gallen, 2008; p 6.*
19. Zhou, F. L.; Gong, R. H., *Manufacturing technologies of polymeric nanofibres and nanofibre yarns. Polymer International* 2008, 57, (6), 837-845.
20. Bourbigot, S.; Vanderhart, D. L.; Gilman, J. W.; Bellayer, S.; Stretz, H.; Paul, D. R., *Solid state NMR characterization and flammability of styrene-acrylonitrile copolymer montmorillonite nanocomposite. Polymer* 2004, 45, (22), 7627-7638.
21. Bourbigot, S.; Devaux, E.; Rochery, M.; Flambard, X.; Koo, J. H. *In Nanocomposite textiles: New route for flame retardancy, 47th International SAMPE Symposium and Exhibition, Long Beach, Ca, May 12-16, 2002; Rasmussen, B. M.; Pilato, L. A.; Kliger, H. S., Eds. Long Beach, Ca, 2002; pp 1108-1118.*

22. Persico, P.; Carfagna, C.; Musto, P. In *Nanocomposite fibers for cosmetotextile applications*, 17th Symposium of the Italian-Macromolecules-Science-and-Technology-Association (AIM), Naples, ITALY, Sep 11-15, 2005; Naples, ITALY, 2005; pp 147-155.
23. Beyer, G., Short communication: Carbon nanotubes as flame retardants for polymers. *Fire and Materials* 2002, 26, (6), 291-293.
24. Hwang, J.; Muth, J.; Ghosh, T., Electrical and mechanical properties of carbon-black-filled, electrospun nanocomposite fiber webs. *Journal of Applied Polymer Science* 2007, 104, (4), 2410-2417.
25. Cochrane, C.; Koncar, V.; Lewandowski, M.; Dufour, C., Design and development of a flexible strain sensor for textile structures based on a conductive polymer composite. *Sensors* 2007, 7, (4), 473-492.
26. Gibbs, L. In *Nanotechnology: Identifying and Managing EH&S risks*, International Congress of Nanotechnology, ICNT, San Francisco, 2005; San Francisco, 2005.
27. Helland, A.; Wick, P.; Koehler, A.; Schmid, K.; Som, C., Reviewing the environmental and human health knowledge base of carbon nanotubes. *Environ. Health Perspect.* 2007, 115, (8), 1125-1131.
28. Koehler, A.; Som, C.; Helland, A.; Gottschalk, F., Studying the potential release of carbon nanotubes throughout the application life cycle. *J. Cleaner Produc.* 2008, 16, 927-937.
29. Wang, Z. L., Nanostructures of zinc oxide. *Materials Today* 2004, 26 - 33.
30. NanoRoadmap ROADMAPS AT 2015 ON NANOTECHNOLOGY APPLICATION IN THE SECTORS OF: MATERIALS, HEALTH & MEDICAL SYSTEMS, ENERGY; 2008.
31. Caruso, F., Nanoengineering of particle surfaces. *Advanced Materials* 2001, 13, (1), 11-+.
32. Pastoriza-Santos, I.; Koktysh, D. S.; Mamedov, A. A.; Giersig, M.; Kotov, N. A.; Liz-Marzan, L. M., One-pot synthesis of Ag@TiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles and their layer-by-layer assembly. *Langmuir* 2000, 16, (6), 2731-2735.
33. Netherlands, H. c. o. Prudent precaution; The Hague: Health council of the Netherlands: 2008.
34. Hyung, H.; Fortner, J. D.; Hughes, J. B.; Kim, J. H., Natural organic matter stabilizes carbon nanotubes in the aqueous phase. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, (1), 179-184.
35. Hyung, H.; Kim, J. H., Natural organic matter (NOM) adsorption to multi-walled carbon nanotubes: Effect of NOM characteristics and water quality parameters. *Environmental Science & Technology* 2008, 42, (12), 4416-4421.
36. Roberts, A. P.; Mount, A. S.; Seda, B.; Souther, J.; Qiao, R.; Lin, S.; Ke, P. C.; Rao, A. M.; Klaine, S. J., In vivo biomodification of lipid-coated carbon nanotubes by *Daphnia magna*. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 3025-3029.
37. Som, C.; Berges, M.; Chaudhry, Q.; Dusinska, M.; Fernandes, T. F.; Olsen, S. I.; Nowack, B., The Importance of Life Cycle Concepts for the Development of Safe Nanoproducts. *Toxicol.* 2009, submitted.
38. NanoSafe2, Efficiency of fibrous filters and personal protective equipments against nanoaerosols, Dissamination Report 2008.
39. Hallock, M. F.; Greenley, P.; DiBerardinis, L.; Kallin, D., Potential risks of nanomaterials and how to safely handle materials of uncertain toxicity *Journal of Chemical Health & Safety* 2009, January/February, 16-23.
40. Kuhlbusch, T. A. J.; Fissan, H., Particle characteristics in the reactor and pelletizing areas of carbon black production. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* 2006, 3, (10), 558-567.
41. Kuhlbusch, T. A. J.; Neumann, S.; Fissan, H., Number size distribution, mass concentration, and particle composition of PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub>, and PM<sub>10</sub> in bag filling areas of carbon black production. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* 2004, 1, (10), 660-671.
42. Mueller, N. C.; Nowack, B., Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 4447-4453.
43. Royal Commission on Environmental Pollution Novel Materials in the Environment: The case of nanotechnology; Twenty-seventh Report; 2008; p 156.
44. Afshari, A.; Matson, U.; Ekberg, L. E., Characterization of indoor sources of fine and ultrafine particles: a study conducted in a full-scale chamber. *Indoor Air* 2005, 15, (2), 141-150.

45. Buzea, C.; Pacheco, I. I.; Robbie, K., *Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. Bio-interphases* 2007, 2, (4), 17-71.
46. Oberdörster, G., *Toxicology of ultrafine particles: in vivo studies. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 2000, 358, (1775), 2719-2739.
47. NANODERM *Quality of skin as a barrier to ultra-fine particles*; 2007.
48. Limbach, L. K.; Wick, P.; Manser, P.; Grass, R. N.; Bruinink, A.; Stark, W. J., *Exposure of engineered nanoparticles to human lung epithelial cells: Influence of chemical composition and catalytic activity on oxidative stress. Environmental Science & Technology* 2007, 41, (11), 4158-4163.
49. Baalousha, M.; Manciualea, A.; Cumberland, S.; Kendall, K.; Lead, J. R., *Aggregation and surface properties of iron oxide nanoparticles: Influence of pH and natural organic matter. Environmental Toxicology and Chemistry* 2008, 27, (9), 1875-1882.
50. Diegoli, S.; Manciualea, A. L.; Begum, S.; Jones, I. P.; Lead, J. R.; Preece, J. A., *Interaction between manufactured gold nanoparticles and naturally occurring organic macromolecules. Science of the Total Environment* 2008, 402, (1), 51-61.
51. Sanderson, K., *Getting tough on makers of tiny tubes- Carbon-nanotube manufacturers need to notify the EPA before they start production Nature* 2008, 3 November, (doi:10.1038/news.2008.1202).
52. Schulze, C.; Kroll, A.; Lehr, C. M.; Schäfer, U. F.; Becker, K.; Schnekenburger, J.; Schulze-Isfort, C.; Landsiedel, R.; Wohlleben, W., *Not ready to use - overcoming pitfalls when dispersing nanoparticles in physiological media. Nanotoxicology* 2008, 2, 51-61.
53. Warheit, D. B., *How meaningful are the results of nanotoxicity studies in the absence of adequate material characterization? . Toxicol. Sci.* 2008, 101, 183-185.
54. BMU, *Verantwortlicher Umgang mit Nanotechnologien: Bericht und Empfehlungen der Nanokommission der deutschen Bundesregierung.* 2008.
55. Koerner, E.; Fortunato, G.; Hegemann, D., *Influence of RF Plasma Reactor Setup on Carboxylated Hydrocarbon Coatings. Plasma Processes and Polymers* 2009, 6, 119-125.
56. Hegemann, D.; Hossain, M. M.; Balazs, D. J., *Nanostructured plasma coatings to obtain multifunctional textile surfaces. Progress in Organic Coatings* 2007, 58, (2-3), 237-240.
57. Lutz; Brückman; Koch, *Nanotechnologie auf Textilien - Chancen nutzen und Risiken minimieren. Melliand Textilberichte* 2009, (1-2), 39-41.
58. Tomsic, B.; Simoncic, B.; Orel, B.; Zerjav, M.; Schroers, H.; Simoncic, A.; Samardzija, Z., *Antimicrobial activity of AgCl embedded in a silica matrix on cotton fabric. Carbohydrate Polymers* 2009, 75, (4), 618-626.
59. Blaser, S. A.; Scheringer, M.; MacLeod, M.; Hungerbühler, K., *Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: Contribution of nano-functionalized plastics and textiles. Sci. Total Environ.* 2008, 390, (2-3), 396-409.
60. Navarro, E.; Piccapietra, F.; Wagner, B.; Marconi, F.; Kaegi, R.; Odzak, N.; Sigg, L.; Behra, R., *Toxicity of Silver Nanoparticles to Chlamydomonas reinhardtii. Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, (23), 8959-8964.
61. Benn, T. M.; Westerhoff, P., *Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics. Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, (11), 4133-4139.
62. Geranio, L. *Behavior of silver nanotextiles during washing. M Sc. thesis, ETH Zürich, 2009.*
63. Tiede, K. *In Application of HDC-ICP-MS to assess the fate of Ag nanoparticles in sewage sludge, 3rd International Conference on the Environmental Effects of Nanoparticles and Nanomaterials, Birmingham, Sept. 15-16, 2008, 2008; 2008.*
64. Monserud, J. H.; Leshner, E. K.; Ranville, J. F., *Real time single particle-inductively coupled plasma-mass spectrometry for detection and characterization of nanoparticles. In 237th ACS National Meeting, Salt Lake City, UT, March 22-26, 2009, 2009.*
65. Gottschalk, F.; Sonderer, T.; Scholz, R. W.; Nowack, B., *Modeling the environmental concentrations of Engineered Nanomaterials based on a Probabilistic Material Flow Analysis. Environ. Toxicol. Chem.* 2009, submitted.
66. Hussain, S. M.; Hess, K. L.; Gearhart, J. M.; Geiss, K. T.; Schlager, J. J., *In vitro toxicity of nanoparticles in BRL 3A rat liver cells. Toxicol. In Vitro* 2005, (19:), 975-983.

67. Hsin, Y. H.; Chen, C. F.; Huang, S.; Shih, T. S.; Lai, P. S.; Chueh, P. J., The apoptotic effect of nanosilver is mediated by a ROS- and JNK-dependent mechanism involving the mitochondrial pathway in NIH3T3 cells. *Toxicol Lett* 2008, 179, 130-139.
68. Takenaka, S.; Karg, E.; Roth, C.; Schulz, H.; Ziesenis, A.; Heinzmann, U.; Schramel, P.; Heyder, J., Pulmonary and systemic distribution of inhaled ultrafine silver particles in rats. *Environ. Health Perspect* 2001, 109, (Suppl : 4), 547-551.
69. Brett, D. W., A discussion of silver as an antimicrobial agent: alleviating the confusion. *Ostomy. Wound. Manage.* 2006, 52, 34-41.
70. Vigneshwaran, N.; Kumar, S.; Kathe, A. A.; Varadarajan, P. V.; Prasad, V., Functional finishing of cotton fabrics using zinc oxide-soluble starch nanocomposites. *Nanotechnology* 2006, 17, (20), 5087-5095.
71. Kathirvelu, S.; D'Souza, L.; Dhurai, B., A Study on Functional Finishing of Cotton Fabrics Using Nano-particles of Zinc Oxide. *Materials Science-Medziagotyra* 2009, 15, (1), 75-79.
72. Yadav, A.; Prasad, V.; Kathe, A. A.; Raj, S.; Yadav, D.; Sundaramoorthy, C.; Vigneshwaran, N. In Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticles, 1st Indo-Singapore Symposium on Advanced Functional Materials, Bombay, INDIA, Feb 24-26, 2006; Bombay, INDIA, 2006; pp 641-645.
73. Senthilkumar, S.; Selvi, R. T., Functionalized nano finishing to cotton fabrics by sol-gel process. *Melliand International* 14, (2), 110 - 112.
74. Mao, Z. P.; Shi, Q. P.; Zhang, L. P.; Cao, H. T., The formation and UV-blocking property of needle-shaped ZnO nanorod on cotton fabric. *Thin Solid Films* 2009, 517, (8), 2681-2686.
75. Xu, B.; Cai, Z. S., Fabrication of a superhydrophobic ZnO nanorod array film on cotton fabrics via a wet chemical route and hydrophobic modification. *Applied Surface Science* 2008, 254, (18), 5899-5904.
76. Toon, J., Power Shirt. *Textile Journal* 2008, 125, (2), 29-30, 32-34.
77. Qin, Y.; Wang, X. D.; Wang, Z. L., Microfibre-nanowire hybrid structure for energy scavenging. *Nature* 2008, 451, (7180), 809-U5.
78. Gimbert, L. J.; Hamon, R. E.; Casey, P. S.; Worsfold, P. J., Partitioning and stability of engineered ZnO nanoparticles in soil suspensions using flow field-flow fractionation. *Environ. Chem.* 2007, 4, (1), 8-10.
79. Limbach, L. K.; Bereiter, R.; Müller, E.; Krebs, R.; Gälli, R.; Stark, W. J., Removal of oxide nanoparticles in a model wastewater treatment plant: Influence of agglomeration and surfactants on clearing efficiency. *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, (15), 5828-5833.
80. Franklin, N. M.; Rogers, N. J.; Apte, S. C.; Batley, G. E.; Gadd, G. E.; Casey, P. S., Comparative toxicity of nanoparticulate ZnO, bulk ZnO, and ZnCl<sub>2</sub> to a freshwater microalga (*Pseudokirchneriella subcapitata*): The importance of particle solubility. *Environmental Science & Technology* 2007, 41, (24), 8484-8490.
81. Gottschalk, F.; Sonderer, T.; Scholz, R. W.; Nowack, B., Prediction of environmental concentrations of Engineered Nanomaterials (TiO<sub>2</sub>, ZnO, Ag, CNT, Fullerene) for different regions. *Environ. Sci. Technol.* 2009, to be submitted.
82. Gamer, A. O.; Leibold, E.; van Ravenzwaay, B., The in vitro absorption of microfine zinc oxide and titanium dioxide through porcine skin. *Toxicol. In Vitro* 2006, 20, (3), 301-307.
83. Nohynek, G. J.; Dufour, E. K.; Roberts, M. S., Nanotechnology, cosmetics and the skin: is there a health risk? *Skin Pharmacol. Physiol* 2008, 21, (3), 136-149.
84. Nohynek, G. J.; Lademann, J.; Ribaud, C.; Roberts, M. S., Grey goo on the skin? Nanotechnology, cosmetic and sunscreen safety. *Crit Rev. Toxicol.* 2007, 37, (3), 251-277.
85. Brand, R. M.; Pike, J.; Wilson, R. M.; Charron, A. R., Sunscreens containing physical UV blockers can increase transdermal absorption of pesticides. *Toxicol. Ind. Health* 2003, 19, (1), 9-16.
86. Lu, S.; Duffin, R.; Poland, C.; Daly, P.; Murphy, F.; Drost, E.; MacNee, W.; Stone, V.; Donaldson, K., Efficacy of simple short-term in vitro assays for predicting the potential of metal oxide nanoparticles to cause pulmonary inflammation. *ehp* 2009, 117, (2), 241-247.

87. Brunner, T. J.; Wick, P.; Manser, P.; Spohn, P.; Grass, R. N.; Limbach, L. K.; Bruinink, A.; Stark, W. J., *In vitro* cytotoxicity of oxide nanoparticles: comparison to asbestos, silica, and the effect of particle solubility. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 4374-4381.
88. Xia, T.; Kovoichich, M.; Liong, M.; Mädler, L.; Gilbert, B.; Shi, H.; Yeh, J. I.; Zink, J. I.; Nel, A. E., Comparison of the mechanism of toxicity of Zinc oxide and Cerium oxide nanoparticles based on dissolution and oxidative stress properties. *ACS Nano* 2008, 2, (19), 2121-2134.
89. Beyersmann, D.; Haase, H., Functions of zinc in signaling, proliferation and differentiation of mammalian cells. *Biometals* 2001, 14, 331-341.
90. Xue, C. H.; Jia, S. T.; Chen, H. Z.; Wang, M., Superhydrophobic cotton fabrics prepared by sol-gel coating of TiO<sub>2</sub> and surface hydrophobization. *Science and Technology of Advanced Materials* 2008, 9, (3).
91. Xue, C. H.; Jia, S. T.; Zhang, J.; Tian, L. Q.; Chen, H. Z.; Wang, M., Preparation of superhydrophobic surfaces on cotton textiles. *Science and Technology of Advanced Materials* 2008, 9, (3).
92. Zhang, H.; Lamb, R. N., Superhydrophobic treatment for textiles via engineering nanotextured silica/polysiloxane hybrid material onto fibres. *Surface Engineering* 2009, 25, (1), 21-24.
93. Leng, B. X.; Shao, Z. Z.; de With, G.; Ming, W. H., Superoleophobic Cotton Textiles. *Langmuir* 2009, 25, (4), 2456-2460.
94. Mahltig, B.; Audenaert, F.; Bottcher, H., Hydrophobic silica sol coatings on textiles - the influence of solvent and sol concentration. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2005, 34, (2), 103-109.
95. Chang, M. R.; Lee, D. J.; Lai, J. Y., Nanoparticles in wastewater from a science-based industrial park - Coagulation using polyaluminum chloride. *Journal of Environmental Management* 2007, 85, (4), 1009-1014.
96. Van Hoecke, K.; De Schamphelaere, K. A. C.; Van der Meeren, P.; Lucas, S.; Janssen, C. R., Ecotoxicity of silica nanoparticles to the green alga *Pseudokirchneriella subcapitata*: Importance of surface area. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2008, 27, (9), 1948-1957.
97. Johnston, C. J.; Driscoll, K. E.; Finkelstein, J. N.; Baggs, R.; O'Reilly, M. A.; Carter, J.; Gelein, R.; Oberdörster, G., Pulmonary chemokine and mutagenic responses in rats after subchronic inhalation of amorphous and crystalline silica. *Toxicol. Sci.* 2000, 56, 405-413.
98. Merget, R.; Bauer, T.; Kupper, H. U.; Philippou, S.; Bauer, H. D.; Breitstadt, R.; Bruening, T., Health hazards due to the inhalation of amorphous silica. *Arch. Toxicol.* 2002, 75, 625-634.
99. Peters, K.; Unger, R. E.; Kirkpatrick, C. J.; Gatti, A. M.; Monari, E., Effects of nano-scaled particles on endothelial cell function in vitro: studies on viability, proliferation and inflammation. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2004, 15, 321-325.
100. Nemmar, A.; Hoet, P. H. M.; Vanquickenborne, B.; Dinsdale, D.; Thomeer, M.; Hoylaerts, M. F.; Vanbilloen, H.; Mortelmans, L.; Nemery, B., Passage of inhaled particles into the blood circulation in humans. *Circulation* 2002, 105, (4), 411-414.
101. Wottrich, R.; Diabaté, S.; Krug, H. F., Biological effects of ultrafine model particles in human macrophages and epithelial cells in mono- and co-culture. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 2004, 207, 353-361.
102. Daoud, W. A.; Xin, J. H., Low temperature sol-gel processed photocatalytic titania coating. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2004, 29, (1), 25-29.
103. Hohenstein, KURZVERÖFFENTLICHUNG DES VORHABENS: Effektiver permanenter textiler UV-Schutz mit Nanoschichten. 2005
104. Daoud, W. A.; Xin, J. H.; Zhang, Y. H., Surface functionalization of cellulose fibers with titanium dioxide nanoparticles and their combined bactericidal activities. *Surface Science* 2005, 599, (1-3), 69-75.
105. Ren, W.; Deng, H.; Huan, J.-H., Study on nanoTiO<sub>2</sub> used for anti-UV and antibiotic finishing on cotton fabric. *Journal of Tianjin Polytechnic University* 2008, 27, (2), 40-43.
106. Yuranova, T.; Rincon, A. G.; Pulgarin, C.; Laub, D.; Xantopoulos, N.; Mathieu, H. J.; Kiwi, J., Performance and characterization of Ag-cotton and Ag/TiO<sub>2</sub> loaded textiles during the abatement of E-coli. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* 2006, 181, (2-3), 363-369.

107. Mahltig, B.; Haufe, H.; Bottcher, H., Functionalisation of textiles by inorganic sol-gel coatings. *Journal of Materials Chemistry* 2005, 15, (41), 4385-4398.
108. Krogman, K. C.; Zacharia, N. S.; Schroeder, S.; Hammond, P. T., Automated process for improved uniformity and versatility of layer-by-layer deposition. *Langmuir* 2007, 23, (6), 3137-3141.
109. Liu, S. M.; Gan, L. M.; Liu, L. H.; Zhang, W. D.; Zeng, H. C., Synthesis of single-crystalline TiO<sub>2</sub> nanotubes (vol 14, pg 1391, 2002). *Chemistry of Materials* 2002, 14, (5), 2427-2427.
110. Sui, R.; Thangadurai, V.; P.Berlinguette, C., Simple Protocol for Generating TiO<sub>2</sub> Nanofibers in Organic Media. *Chem. Mater.* 2008, 20, 7022-7030.
111. Botta, C.; Labille, J.; Gatri, I.; Feng, J.; Hotze, E. M.; Chae, S.; Chaurand, P.; Borschneck, D.; Diot, M. A.; Solovitch-Vella, N.; ;A., M.; Bottero, J. Y.; Wiesner, M. R.; Rose, J., Physical-chemical characterization of residues from alteration of engineered nanomaterials: Commercialized sunscreens containing titanium dioxide nanoparticles. In 237th ACS National Meeting, Salt Lake City, UT, March 22-26, 2009, 2009.
112. Hund-Rinke, K.; Simon, M., Ecotoxic effect of photocatalytic active nanoparticles TiO<sub>2</sub> on algae and daphnids. *Environ. Sci. Pollution Res.* 2006, 13, (4), 225-232.
113. Westerhoff, P. K.; Kiser, A.; Benn, T. M., Detection of titanium dioxide in wastewater treatment plants. In 237th ACS National Meeting, Salt Lake City, UT, March 22-26, 2009, 2009.
114. Kaegi, R.; Ulrich, A.; Sinnet, B.; Vonbank, R.; Wichser, A.; Zuleeg, S.; Simmler, H.; Brunner, S.; Vonmont, H.; Burkhardt, M.; Boller, M., Synthetic TiO<sub>2</sub> nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environ. Pollut.* 2008, 156, 233-239.
115. Fang, J.; Shan, X. Q.; Wen, B.; Lin, J. M.; Owens, G., Stability of titania nanoparticles in soil suspensions and transport in saturated homogeneous soil columns. *Environ. Pollut.* 2009, 157, 1101-1109.
116. Aruoja, V.; Dubourguier, H. C.; Kasemets, K.; Kahru, A., Toxicity of nanopartcles of CuO, ZnO and TiO<sub>2</sub> to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Science of the Total Environment* 2009, 407, (4), 1461-1468.
117. Drobne, D.; Jemec, A.; Tkalec, Z. P., In vivo screening to determine hazards of nanoparticles: Nanosized TiO<sub>2</sub>. *Environ. Pollut.* 2009, 157, 1157-1164.
118. Sayes, C. M.; Wahi, R.; Kurian, P. A.; Liu, Y.; West, J. L.; Ausman, K. D.; Warheit, D. B.; Colvin, V. L., Correlating na-noscale titania structure with toxicity: a cytotoxicity and inflammatory response study with human dermal fibroblasts and human lung epithelial cells. *Toxicol. Sci.* 2006, 92, 174-185.
119. Oberdörster, G., Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 2001, 74, 1 8.
120. Baggs, R. B.; Ferin, J.; Oberdörster, G., Regression of pulmonary lesions produced by inhaled titanium dioxide in rats. *Vet. Pathol.* 1997, 34, 592-597.
121. Hohr, D.; Steinfartz, Y.; Schins, R. P. F.; Knaapen, A. M.; Martra, G.; Fubini, B.; Borm, P. J. A., The surface area rather than the surface coating determines the acute inflammatory response after instillation of fine and ultrafine TiO<sub>2</sub> in the rat. *Int. J. Hygiene Environ. Health* 2002, 205, (3), 239-244.
122. Rehn, B.; Seiler, F.; Rehn, S.; Bruch, J.; Maier, M., Investigations on the inflammatory and genotoxic lung effects of two types of titanium dioxide: untreated and surface treated. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2003, 189, (2), 84-95.
123. Dick, C. A.; Brown, D. M.; Donaldson, K.; Stone, V., The role of free radicals in the toxic and inflammatory effects of four different ultrafine particle types. *Inhal. Toxicol.* 2003, 15, 39-52.
124. Xia, T.; Kovichich, M.; Brant, J.; Hotze, M.; Sempf, J.; Oberley, T.; Sioutas, C.; Yeh, J. I.; Wiesner, M. R.; Nel, A. E., Comparison of the abilities of ambient and manufactured nanoparticles to induce cellular toxicity according to an oxidative stress paradigm. *Nano. Lett.* 2006, 6, 1794-1807.
125. Geiser, M.; Rothen-Rutishauser, B.; Kapp, N.; Schurch, S.; Kreyling, W.; Schulz, H.; Semmler, M.; Hof, V. I.; Heyder, J.; Gehr, P., Ultrafine particles cross cellular membranes by nonphagocytic mechanisms in lungs and in cultured cells. *Environ. Health Perspect.* 2005, 113, (11), 1555-1560.

126. Kapp, N.; Kreyling, W. G.; Schulz, H.; Im, H. V.; Gehr, P.; Semmler, M.; Geiser, M., *Electron energy loss spectroscopy for analysis of inhaled ultrafine particles in rat lungs*. *Microsc. Res. Tech.* 2004, 63, 298-305.
127. ObservatoryNano Report on Textiles; 2009.
128. Kalarikkal, S. G.; Sankar, B. V.; Lfju, P. G., *Effect of cryogenic temperature on the fracture toughness of graphite/epoxy composites*. *Journal of Engineering Materials and Technology-Transactions of the Asme* 2006, 128, (2), 151-157.
129. Reifler, F.; Clemens, F.; Sanchéz, F. A. L.; Varga, K.; Hufenus, R. *In Dip coating of synthetic fibres with a composite system* Fiber Society, Spring Conference, University de Haute Alsace, F-Mulhouse, 2008; University de Haute Alsace, F-Mulhouse, 2008.
130. Chen, L.; Yokel, R. A.; Hennig, B.; Toborek, M., *Manufactured aluminum oxide nanoparticles decrease expression of tight junction proteins in brain vasculature*. *J.Neuroimmune.Pharmacol.* 2008, 3, (4), 286-295.
131. NanoCare NanoCare Abschlussbericht (im Druck; demnächst erhältlich unter [www.nanopartikel.info](http://www.nanopartikel.info)); 2009.
132. Erickson, J. *Incorporating carbon nanotubes into polypropylene fibres*. 2003.
133. Gottschalk, F. *Umwelt- und Gesundheitseinwirkungen von Kohlenstoff-Nanoröhren: Entwurf einer Risikobewertung mit besonderer Betrachtung potenzieller Applikationen in textilen Fasern*. . Institute for Human-Environment Systems, ETH Zürich, , 2006.
134. Ju-Nam, Y.; Lead, J. R., *Manufactured nanoparticles: An overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications*. *Sci. Total Environ.* 2008, 400, 396-414.
135. Kennedy, A. J.; Hull, M. S.; Steevens, J. A.; Dontsova, K. M.; Chappell, M. A.; Gunter, J. C.; Weiss, C. A., *Factors influencing the partitioning and toxicity of nanotubes in the aquatic environment*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2008, 27, (9), 1932-1941.
136. Yin, Y.; Zhang, X., *Evaluation of the impact of single-walled carbon nanotubes in an activated sludge wastewater reactor*. *Water Science and Technology* 2008, 58, (3), 623-628.
137. Handy, R. D.; van der Kammer, F.; Lead, J. R.; Hassellöv, M.; Owen, R.; Crane, M., *The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles*. *Ecotoxicology* 2008, 17, 287-314.
138. Asharani, P. V.; Serina, N. G. B.; Nurmawati, M. H.; Wu, Y. L.; Gong, Z.; Valiyaveetil, S., *Impact of Multi-Walled Carbon Nanotubes on Aquatic Species*. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2008, 8, (7), 3603-3609.
139. Klaper, R.; Crago, J.; Barr, J.; Arndt, D.; Setyowati, K.; Chen, J., *Toxicity biomarker expression in daphnids exposed to manufactured nanoparticles: Changes in toxicity with functionalization*. *Environ. Pollut.* 2009, 157, 1152-1156.
140. Allen, B. L.; Kichambare, P. D.; Gou, P.; Vlasova, I.; Kapralov, A. A.; Konduru, N.; Kagan, V. E.; Star, A., *Biodegradation of Single-Walled Carbon Nanotubes through Enzymatic Catalysis*. *Nano Letters* 2008, 8, (11), 3899-3903.
141. Moisala, A.; Nasibulin, A. G.; Kauppinen, E. I., *The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes - a review*. *J. Phys. Condens. Matter* 2003, 15, S3011-S3035.
142. Donaldson, K.; Aitken, R.; Tran, L.; Stone, V.; Duffin, R.; Forrest, G.; Alexander, A., *Carbon nanotubes: a review of their properties in relation to pulmonary toxicology and workplace safety*. *Toxicol. Sci.* 2006, 92, (1), 5-22.
143. Shvedova, A. A.; Kisin, E. R.; R., M.; Murray, A. R.; Johnson, V. J.; Potapovich, A. I.; Tyurina, Y. Y.; Gorelik, O.; Arepalli, S.; Schwegler-Berry, D.; Hubbs, A. F.; Antonini, J.; Evans, D. E.; Ku, B. K.; Ramsey, D.; Maynard, A.; Kagan, V. E.; Cas-tranova, V.; Baron, P., *Unusual inflammatory and fibrogenic pulmonary responses to single-walled carbon nanotubes in mice*. *Am. J. Physiol Lung Cell Mol. Physiol* 2005, 289, L698-L708.
144. Grubek-Jaworska, H.; Nejman, P.; Czuminiska, K.; Przybylowski, T.; Huczko, A.; Lange, H.; Bystrzejewski, M.; Baranowski, P.; Chazan, R., *Preliminary results on the pathogenic effects of intratracheal exposure to one-dimensional nanocarbons*. *Carbon* 2006, 44, (6), 1057-1063.
145. Muller, J.; Huaux, F.; Moreau, N.; Misson, P.; Heilier, J. F.; Delos, M.; Arras, M.; Fonseca, A.; Nagy, J. B.; Lison, D., *Respiratory toxicity of multi-wall carbon nanotubes*. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2005, 207, (3), 221-231.

146. Huczko, A.; Lange, H.; Bystrzejewski, M.; Baranowski, P.; Grubek-Jaworska, H.; Nejman, P.; Przybylowski, T.; Czu-minska, K.; Glapinski, J.; Walton, D. R. M.; Kroto, H. W., Pulmonary toxicity of 1-D nanocarbon materials. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures* 2005, 13, 141-145.
147. Lam, C. W.; James, J. T.; McCluskey, R.; Hunter, R. L., Pulmonary toxicity of single-wall carbon nanotubes in mice 7 and 90 days after intratracheal instillation. *Toxicol. Sci.* 2004, 77, 126-134.
148. Warheit, D. B., Nanoparticles: health impacts? *Materials Today* 2004, 32-25.
149. Dumortier, H.; Lacotte, S.; Pastorin, G.; Marega, R.; Wu, W.; Bonifazi, D.; Briand, J. P.; Prato, M.; Muller, S.; Bianco, A., Functionalized carbon nanotubes are non-cytotoxic and preserve the functionality of primary immune cells. *Nano Lett.* 2006, 6, (7), 1522-1528.
150. Wörle-Knirsch, J. M.; Pulskamp, K.; Krug, H. F., Oops they did it again! Carbon nanotubes hoax scientists in viability assays. *Nano Lett.* 2006, 6, (6), 1261-1268.
151. Pulskamp, K.; Diabate, S.; Krug, H. F., Carbon nanotubes show no sign of acute toxicity but induce intra-cellular reactive oxygen species in dependence on contaminants. *Toxicol. Lett.* 2007, 168, 58-74.
152. Shvedova, A. A.; Castranova, V.; Kisin, E. R.; Schwegler-Berry, D.; Murray, A. R.; Gandelsman, V. Z.; Maynard, A. D.; Baron, P., Exposure to carbon nanotube material: assessment of nanotube cytotoxicity using human keratinocyte cells. *J.Toxicol.Environ.Health A* 2003, 66, (20), 1909-1926.
153. Kagan, V. E.; Tyurina, Y. Y.; Tyurin, V. A.; Konduru, N. V.; Potapovich, A. I.; Osipov, A. N.; Kisin, E. R.; Schwegler-Berry, D.; Mercer, R.; Castranova, V.; Shvedova, A. A., Direct and indirect effects of single walled carbon nanotubes on RAW 264.7 macrophages: Role of iron. *Toxicol. Lett.* 2006, 165, (1), 88-100.
154. Wick, P.; Manser, P.; Limbach, L. K.; Dettlaff-Weglikowska, U.; Krumeich, F.; Roth, S.; Stark, W. J.; Bruinink, A., The degree and kind of agglomeration affect carbon nanotube toxicity. *Toxicol. Lett.* 2007, 168, 121-131.
155. Warheit, D. B.; Laurence, B. R.; Reed, K. L.; Roach, D. H.; Reynolds, G. A.; Webb, T. R., Comparative pulmonary toxicity assessment of single-wall carbon nanotubes in rats. *Toxicol. Sci.* 2004, 77, 117-125.
156. Kostarelos, K.; Lacerda, L.; Pastorin, G.; Wu, W.; Wieckowski, S.; Luangsivilay, J.; Godefroy, S.; Pantarotto, D.; Briand, J. P.; Muller, S.; Prato, M.; Bianco, A., Cellular uptake of functionalized carbon nanotubes is independent of functional group and cell type. *Nature Nanotechnol.* 2007, 2, (2), 108-113.
157. Wang, H.; Wang, J.; Deng, X.; Sun, H.; Shi, Z.; Gu, Z.; Liu, Y.; Zhao, Y., Biodistribution of carbon single-wall carbon nanotubes in mice. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2004, 4, (8), 1019-1024.
158. Krug, H. F.; Kern, K.; Wörle-Knirsch, J. M.; Diabaté, S., Toxicity of nanomaterials - new carbon conformations and metal oxides. In *Impact of Nanomaterials on the Environment* Wiley VCH, (ed), K. C., Ed. Weinheim, 2006; pp 153-185.
159. Poland, C. A.; Duffin, R.; Kinloch, I.; Maynard, A.; Wallace, W. A. H.; Seaton, A.; Stone, V.; Brown, S.; MacNee, W.; Donaldson, K., Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study. *Nature Nanotechnology* 2008, 3, (7), 423-428.
160. VDI, *Nanotechnologie als wirtschaftlicher Wachstumsmarkt - Innovations- und Technikanalyse.* 2004.
161. Uddin, F. In *Some Aspects in Advancement of Textile Nanofinishing*, 86th Textile-Institute World Conference, Hong Kong, PEOPLES R CHINA, Nov 18-21, 2008; Hong Kong, PEOPLES R CHINA, 2008; pp U291-U307.
162. Li, D.; Sun, G., Coloration of textiles with self-dispersible carbon black nanoparticles. *Dyes and Pigments* 2007, 72, (2), 144-149.
163. Koelmans, A. A.; Jonker, M. T. O.; Cornelissen, G.; Bucheli, T. D.; Van Noort, P. C. M.; Gustafsson, O., Black carbon: The reverse of its dark side. *Chemosphere* 2006, 63, (3), 365-377.
164. Kuhlbusch, T. A. J., Black carbon and the carbon cycle. *Science* 1998, 280, 1903-1904.

165. Watson, A. Y.; Valberg, P. A., *Carbon black and soot: Two different substances*. *Aihaj* 2001, 62, (2), 218-228.
166. Mroz, R. M.; Schins, R. P.; Li, H.; E.M., D.; MacNee, W.; Donaldson, K., *Nanoparticle carbon black driven DNA damage induces growth arrest and AP-1 and NFkappaB DNA binding in lung epithelial A549 cell line*. *J. Physiol Pharmacol.* 2007, 58, ( Suppl 5), 461-470.
167. Borm, P. J.; Cakmak, G.; Jermann, E.; Weishaupt, C.; Kempers, P.; van Schooten, F. J.; Oberdörster, G.; Schins, R. P., *Formation of PAH-DNA adducts after in vivo and vitro exposure of rats and lung cells to different commercial carbon blacks*. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2005, 205, 157-167.
168. Li, X. Y.; Brown, D.; Smith, S.; MacNee, W.; Donaldson, K., *Short-term inflammatory responses following intratracheal instillation of fine and ultrafine carbon black in rats*. *Inhal. Toxicol.* 1999, 11, 709-731.
169. Santhanam, P.; Wagner, J. G.; Elder, A.; Gelein, R.; Carter, J. M.; Driscoll, K. E.; Oberdorster, G.; Harkema, J. R., *Effects of subchronic inhalation exposure to carbon black nanoparticles in the nasal airways of laboratory rats*. *Int. J. Nanotechnol.* 2008, 5, 30-54.
170. van Tongeren, M. J.; Kromhout, H.; Gardiner, K., *Trends in levels of inhalable dust exposure, exceedance and overexposure in the European carbon black manufacturing industry*. *Ann. Occup. Hyg.* 2000, 44, 271-280.
171. Liu, P.; Zhang, L., *Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents*. *Separation and Purification Technology* 2007, 58, 32-39.
172. Huebner, H. J.; Phillips, T. D., *Clay-based affinity probes for selective cleanup and determination of aflatoxin B1 using nanostructured montmorillonite on quartz*. *J. AOAC Int.* 2003, 86, 534-539.
173. Phillips, T. D.; Lemke, S. L.; Grant, P. G., *Characterization of clay-based enterosorbents for the prevention of aflatoxicosis*. *Adv. Exp. Med. Biol.* 2002, 504, 157-171.
174. Pimpukdee, K.; Kubena, L. F.; Bailey, C. A.; Huebner, H. J.; Afriyie-Gyawu, E.; Phillips, T. D., *Aflatoxin-induced toxicity and depletion of hepatic vitamin A in young broiler chicks: protection of chicks in the presence of low levels of NovaSil PLUS in the diet*. *Poult. Sci.* 2004, 83, 737-744.
175. Wang, J. S.; Luo, H.; Billam, M.; Wang, Z.; Guan, H.; Tang, L.; Goldston, T.; Afriyie-Gyawu, E.; Lovett, C.; Griswold, J.; Brattin, B.; Taylor, R. J.; Huebner, H. J.; Phillips, T. D., *Short-term safety evaluation of processed calcium montmorillonite clay (NovaSil) in humans*. *Food Addit. Contam* 2005, 22, 270-279.
176. Wiles, M.; Huebner, H.; Afriyie-Gyawu, E.; Taylor, R.; Bratton, G.; Phillips, T., *Toxicological evaluation and metal bioavailability in pregnant rats following exposure to clay minerals in the diet*. *J. Toxicol. Environ. Health* 2004, A 67, 863-874.
177. Dasari, A.; Yu, Z. Z.; Mai, Y. W.; Yang, M., *The location and extent of exfoliation of clay on the fracture mechanisms in nylon 66-based ternary nanocomposites*. *J.Nanosci.Nanotechnol* 2008, 8, (4), 1901-1912.
178. Credit Suisse, *Der Stoff, aus dem Kleiderträume sind*. *nanoCircle* 2008, 8.
179. Spinks, G. M.; al., e., *Actuation behaviour of layered composites of polyaniline, carbon nanotubes and polypyrrole*. *Synthetic Metals* 2005, 151, (1), 85-91.
180. Dall'Acqua, L.; al., e., *Vapor phase polymerisation of pyrrole on cellulose-based textile substrates*. *Synthetic Metals* 2006, 156, (5-6), 379-386.
181. Foitzik, R. C.; Kaynak, A.; Pfeffer, F. M., *Application of soluble poly (3-alkylpyrrole) polymers on textiles*. *Synthetic Metals* 2006, 156, (7-8), 637-642.
182. Xia, X.; Xie, C.; Cai, S.; Yang, Z.; Yang, X., *Corrosion characteristics of copper microparticles and copper nanoparticles in distilled water*. *Corrosion Sci.* 2006, 48, 3924-3932.
183. Griffitt, R. J.; Luo, J.; Gao, J.; Bonzongo, J. C.; Barber, D. S., *Effects of particle composition and species on toxicity of metallic nanomaterials in aquatic organisms*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2008, 27, (9), 1972-1978.
184. Lee, W. M.; An, Y. J.; Yoon, H.; Kweon, H. S., *Toxicity and bioavailability of copper nanoparticles to the terrestrial plants mung bean (*Phaseolus radiatus*) and wheat (*Triticum aestivum*): Plant agar test for water-insoluble nanoparticles*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2008, 27, (9), 1915-1921.

185. Renault, S.; Baudrimont, M.; Mesmer-Dudons, N.; Gonzalez, P.; Mornet, S.; Brisson, A., Impacts of gold nanoparticle exposure on two freshwater species: a phytoplanktonic alga (*Scenedesmus subspicatus*) and a benthic bivalve (*Corbicula fluminea*). *Gold Bulletin* 2008, 41, (2), 116-126.
186. Zhu, H.; Han, J.; Xiao, J. Q.; Jin, Y., Uptake, translocation, and accumulation of manufactured iron oxide nanoparticles by pumpkin plants. *J. Environ. Monitoring* 2008, 10, 713-717.
187. Arbab, A. S.; Bashaw, L.; Miller, B. R.; Jordan, E. K.; Lewis, B. K.; Kalish, H.; Frank, J. A., Characterization of bio-physical and metabolic properties of cells labeled with superparamagnetic iron oxide nanoparticles and transfection agent for cellular MR imaging. *Radiology* 2003, 229, 838-846.
188. Gupta, A. K.; Curtis, A. S., Surface modified superparamagnetic nanoparticles for drug delivery: interaction studies with human fibroblasts in culture. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2004, 15, 493-496.
189. Auffan, M.; Decome, L.; Rose, J.; Orsiere, T.; de meo, M.; Briois, V.; Chaneac, C.; Olivi, L.; Berge-Lefranc, J. L.; Botta, A.; Wiesner, M. R.; Bottero, J. Y., In vitro interactions between DMSA-coated maghemite nanoparticles and human fibroblasts: a physicochemical and cytogenotoxicological study. *Environ. Sci. Technol.* 2006, in press.
190. Gupta, A. K.; Gupta, M., Cytotoxicity suppression and cellular uptake enhancement of surface modified magnetic nanoparticles. *Biomaterials* 2005, 26, (13), 1565-1573.
191. Berry, C. C.; Wells, S.; Charles, S.; Aitchison, G.; Curtis, A. S., Cell response to dextran-derivatised iron oxide nanoparticles post internalisation. *Biomaterials* 2004, 25, 5405-5413.
192. Muller, K.; Skepper, J. N.; Posfai, M.; Trivedi, R.; Howarth, S.; Corot, C.; Lancelot, E.; Thompson, P. W.; Brown, A. P.; Gillard, J. H., Effect of ultrasmall superparamagnetic iron oxide nanoparticles (Ferumoxtran-10) on human monocyte-macrophages in vitro. *Biomaterials* 2007, 28, 1629-1642.
193. Chen, Z.; Meng, H.; Xing, G.; Chen, C.; Zhao, Y.; Jia, G.; Wang, T.; Yuan, H.; Ye, C.; Zhao, F.; Chai, Z.; Zhu, C.; Fang, X.; Ma, B.; Wan, L., Acute toxicological effects of copper nanoparticles in vivo. *Toxicol. Lett.* 2006, 163, 109-120.
194. Lei, R.; Wu, C.; Yang, B.; Ma, H.; Shi, C.; Wang, Q.; Yuan, Y.; Liao, M., Integrated metabolomic analysis of the nano-sized copper particle-induced hepatotoxicity and nephrotoxicity in rats: a rapid in vivo screening method for nanotoxicity. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2008, 232, 292-301.
195. Myllynen, P. K.; Loughran, M. J.; Howard, C. V.; Sormunen, R.; Walsh, A. A.; Vahakangas, K. H., Kinetics of gold nanoparticles in the human placenta. *Reprod. Toxicol.* 2008, 26, (2), 130-137.
196. Rothen-Rutishauser, B.; Mühlfeld, C.; Blank, F.; Musso, C.; Gehr, P., Translocation of particles and inflammatory responses after exposure to fine particles and nanoparticles in an epithelial airway model. *Part Fibre. Toxicol.* 2007, 4, 9.
197. Yang, P. H.; Sun, X.; Chiu, J. F.; Sun, H.; He, Q. Y., Transferrin-mediated gold nanoparticle cellular uptake. *Bioconjug. Chem.* 2005, 16, 494-496.
198. Sadauskas, E.; Wallin, H.; Stoltenberg, M.; Vogel, U.; Doering, P.; Larsen, A.; Danscher, G., Kupffer cells are central in the removal of nanoparticles from the organism. *Part Fibre. Toxicol.* 2007, 4, 10.
199. Shukla, R.; Bansal, V.; Chaudhary, M.; Basu, A.; Bhonde, R. R.; Sastry, M., Biocompatibility of gold nanoparticles and their endocytotic fate inside the cellular compartment: a microscopic overview. *Langmuir* 2005, 21, 10644-10654.
200. Takenaka, S.; Karg, E.; Kreyling, W. G.; Lentner, B.; Moller, W.; Behnke-Semmler, M.; Jenzen, L.; Walch, A.; Michalke, B.; Schramel, P.; Heyder, J.; Schulz, H., Distribution pattern of inhaled ultrafine gold particles in the rat lung. *Inhal. Toxicol.* 2006, 18, 733-740.

# Glossar

## AEROSOL

Stoffgemisch aus einem gasförmigen Stoff (insbesondere Luft) und flüssigen oder festen fein verteilten Bestandteilen, die man als Schwebstoffe bezeichnet. Liegen die flüssigen oder festen Bestandteile in nanoskaliger Größe vor, wird im englischsprachigen Raum von luftgetragenen Nanopartikeln (airborne nanoparticles) gesprochen. In einem Aerosol sind Gas und Schwebstoffe nicht chemisch verbunden, das Gas dient eher als Träger für die feinen - oder im Bereich von Nanomaterialien - ultrafeinen Partikel.

## AGGLOMERATE

Unter Agglomeraten versteht man eine Ansammlung von schwach miteinander verbundenen Partikeln, Aggregaten oder einer Kombination derselben. Die Oberfläche der Agglomerate ist dabei in etwa vergleichbar mit der Summe der Oberfläche der einzelnen Teile. Agglomerate werden auch als Sekundärpartikel bezeichnet (siehe auch Primärpartikel).

## AGGREGATE

Stark aneinander gebundene Partikel werden Aggregate genannt. Dabei kann die Oberfläche des Aggregats deutlich kleiner sein, als die Summe der Oberflächen der einzelnen Bestandteile. Aggregate zählen ebenso wie die Agglomerate zu den Sekundärpartikeln.

## ARA

Abwasserreinigungsanlage

## BIOTECHNOLOGIE

Kern der Biotechnologie ist die Anwendung von Wissenschaft und Technik auf lebende Organismen. Biotechnologie ist eine klassische Querschnittstechnologie die sich auf Disziplinen aus Biologie, Biochemie, Physik, Chemie, Verfahrenstechnik, Materialwissenschaften und Informatik stützt.

## CORE-SHELL PARTIKEL

Bei diesen Partikeln besteht der Kern (core) aus einem anderen Material als die Hülle (Shell). So können die Eigenschaften von zwei unterschiedlichen Materialien genutzt werden.

## DISPERSE: MONODISPERSE (uniform sized), POLYDISPERSE (polyform sized)

Monodisperse Partikel sind alle von etwa der gleichen Größe, polydisperse Partikel sind von unterschiedlicher Größe. Meistens sind monodisperse Nanopartikel von Vorteil, um die gewünschte Funktion von hoher Qualität zu erhalten.

## DOPEN, GEDOPT

Materialien, die während der Produktion mit einem geringen Anteil eines anderen Materials versetzt wurde (gezielte Verunreinigung), sind gedopt. So können Spuren eines Elementes die Eigenschaften eines Materials entscheidend beeinflussen, wie dies auch in den unterschiedlichen Stählen z.B. der Fall ist. Bei Nanopartikeln können einzelne Atome durch andere Atome ersetzt werden, dies nennt man auch Doping.

## EFFECT CONCENTRATION

Diejenige Konzentration einer Substanz, die im biologischen Test einen Effekt hervorruft.

## EXPERIMENTELLE STUDIE/ EXPERIMENT

Mit einem Experiment wird die gezielte Überprüfung einer aufgestellten Theorie durchgeführt. Dazu werden unter vergleichbaren Situationsbedingungen gezielt Hinweise auf mögliche Einflüsse gemessen.

Experimentelle Studie in der soziologischen Einstellungs- und Wahrnehmungsforschung bezeichnen eine bestimmte Forschungsmethode. Hierbei wird gezielt auf Untersuchungsobjekte/ Personen eingewirkt, um zu bewerten, ob Reize stets dieselben Auswirkungen haben. Beispielsweise können einer Gruppe von Testpersonen Texte oder Videos vorgelegt werden, um dann zu testen, ob diese vergleichbare Reaktionen hervorrufen. Im Falle der experimentellen Studien zur Wahrnehmung von Nanotechnologien wurden Versuchspersonen Texte zu Nanotechnologien vorgelegt und ihre Reaktion dokumentiert.

## EXPOSITION/ EXPOSITIONSMINIMIERUNG

Exposition bezeichnet die Aussetzung eines Objektes gegenüber einem bestimmten Einfluss. Im Falle von Nanomaterialien wird dabei insbesondere der Kontakt von Menschen, Tieren oder der Umwelt mit der Möglichkeit zur Aufnahme von Nanomaterialien bezeichnet. Dabei sind sowohl die Menge als auch die Zeiträume der Aufnahme von Belang.

Die Expositionsminimierung soll den Kontakt (Exposition) mit Nanomaterialien auf das geringst mögliche Maß beschränken. Maßnahmen der Expositionsminimierung werden sowohl bei Materialien eingesetzt, die als gefährlich gelten, als auch bei Materialien, bei denen das Wissen über Wirkungsweisen als unzureichend eingestuft wird.

## FEINSTAUB / ULTRAFEINSTAUB

Feinstaub bezeichnet in der Luft schwebende Partikel. Inhalierbarer Feinstaub besteht dabei nach der Definition aus Partikeln, die kleiner als 10 µm (aerodynamischer Durchmesser) sind (sogenannter PM<sub>10</sub>). Lungengängiger Feinstaub ist definiert als Partikel, die kleiner als 2,5 µm sind (PM<sub>2,5</sub>). Schutzmaßnahmen gegen Feinstäube sind gängiger Bestandteil diverser Arbeitsschutzmaßnahmen. Filtermasken für den individuellen Schutz, sowie Filter für Dieselfahrzeuge und Industrieabgase sind bewährt und werden seit langem eingesetzt.

Stäube, die mit einer Partikelgröße von 100 nm im nanoskaligen Bereich liegen, werden als Ultra-Feinstaub bezeichnet. Im Gegensatz zu größeren Feinstäuben werden für Ultra-Feinstäube teilweise neue, bzw. verfeinerte Schutz- und Meßverfahren eingesetzt. Verschiedene administrative Akteure sowie Akteure aus Industrie und Wissenschaft sehen hier noch einen Forschungsbedarf, um passende Methoden und Verfahren zu entwickeln und diese international zu standardisieren (siehe auch die Kapitel zur Risikobewertung).

## IN VITRO / IN VIVO

Experimentelle Verwendungen von lebendem, organischem Material ausserhalb eines Lebewesens (z.B. im Laborversuch) werden als in vitro-Experimente bezeichnet. Das Gegenstück dazu wären in vivo Experimente, diese finden in einem lebenden Organismus statt.

## LD50

Die letale Dosis (LD<sub>50</sub>) ist diejenige Dosis für ein bestimmtes Lebewesen, bei dem 50% der behandelten Organismen sterben. Dies ist ein statistischer Wert, das heißt, er wird als Mittelwerte innerhalb einer repräsentativen Population gewonnen und sollte daher nicht als maßgebend für ein Individuum betrachtet werden. Ein tödlicher Effekt kann also auch erst bei wesentlich höheren oder schon bei niedrigeren Dosen/Konzentrationen auftreten, zum Beispiel bei einer Schwächung durch Krankheit.

NANOKOMPOSITE (manchmal auch als Hybrid-Material bezeichnet)

Nanokomposite sind Materialien (oft Polymere), die gut verteilte Nanopartikel oder andere Nanostrukturen (z.B. Nanoporen) enthalten. Man spricht aber auch von Nanokompositen, wenn verschiedene Nanopartikel zusammen ein „nanogranulares“ Material bilden.

NANODRAHT (ENGL. NANOWIRE)

Elektrisch (halb-) leitende Nanofasern.

NANOFASERN (ENGL. NANOFIBRE)

Nanopartikel mit zwei gleich großen, nanoskaligen und einer deutlich größeren dritten Dimension.

NANOMATERIALIEN

Eine international anerkannte Definition liegt derzeit noch nicht vor. In den meisten Definitionen werden Nanomaterialien mit folgenden drei Eigenschaften in Verbindung gebracht:

- näherungsweise im Größenbereich zwischen 1 und 100 Nanometer,
- in mindestens einer Dimension (ein-, zwei- oder dreidimensional) nanoskalig
- und dadurch neue Eigenschaften hervorrufend.

NANOSTRUKTURIERTE MATERIALIEN

Nanostrukturierte Materialien haben eine innere, nanoskalige Struktur. Typische Vertreter sind Verbundsysteme (Aggregate und Agglomerate) von Nanopartikel, aber auch nanoporöse Schichten oder Nanokomposite oder Materialien mit einer nanostrukturierten Oberfläche.

NANOOBJEKTE

Begriff des technischen Komitees der Internationalen Standardisierungs-Organisation (ISO Technical Committee 229). Materialien, deren äußere Abmessungen in einer, zwei oder drei Dimensionen nanoskalige Größe (1 nm – 100 nm) aufweisen (ISO 2008). Gemäss ISO Technical Committee 229) werden die Nanoobjekte unterteilt in Nanopartikel, Nanoplättchen und Nanostäbchen (ISO 2008)

[http://www.iso.org/iso/iso\\_catalogue/catalogue\\_tc/catalogue\\_tc\\_browse.htm?commid=381983&published=on&includesc=true](http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_tc_browse.htm?commid=381983&published=on&includesc=true)

NANOPARTIKEL

In diesem Bericht umfasst der Begriff „Nanopartikel“, Festkörper mit ein, zwei oder drei Aussenmass(e) im Nanomassstab (polyeder- bis kugelförmige Nanopartikel, Nanostäbchen, Nanoplättchen. Die ISO 2008 definiert den Begriff „Nano-Objekt“ als Ueberbegriff für die verschiedenen Formen der Festkörper im Nanomassstab.

NANOPLÄTTCHEN (ENGL. NANOPLATE)

Eine Dimension im Nanomassstab. (ca. 1 nm – 100 nm) und in zwei Dimensionen deutlich größere Werte aufweisen (s. ISO 2008).

NANOFASER (ENGL. NANOFIBRE)

Zwei Dimensionen im Nanomassstab (ca. 1 nm – 100 nm) und mit einer dritten Dimensionen deutlich grösser als die beiden anderen Dimensionen (s. ISO 2008).

## NANOPRODUKTE

Als Nanoprodukte werden umgangssprachlich Waren und Güter benannt, die mit Hilfe von Nanotechnologien produziert werden. Dabei wird in der Regel nicht unterschieden, ob die Produkte lediglich Effekte hervorrufen, die aufgrund eingesetzter Nanomaterialien im Produktionsprozess entstanden sind, ob die Endprodukte Nanostrukturen aufweisen oder aus Nanomaterialien bestehen. Auch hier liegt weltweit noch keine abgestimmte Definition oder verbindliche Regelung vor, welche Produkte als Nanoprodukte bezeichnet werden dürfen.

## NANORÖHRCHEN (ENGL.: NANOTUBES)

Hohle Nanofasern; Nanoobjekte mit zwei gleich großen, nanoskaligen und einer signifikant größeren dritten Dimension, innen hohl.

## NANOSKALIG

Mit dem Adjektiv „nanoskalig“ wird ein Größenbereich beschrieben, der näherungsweise von 1 nm bis 100 nm reicht.

## NANOSTÄBCHEN (ENGL. NANOROD)

Feste Nanofasern; Nanoobjekte mit zwei gleich großen, nanoskaligen und einer signifikant größeren, dritten Dimension.

## NANOTECHNOLOGIE/NANOTECHNOLOGIEN

Der Sammelbegriff umfasst Technologien, die Materialien, Strukturen, Prozesse, oder Systeme beschreiben, analysieren, verändern, herstellen oder anwenden, die in Größe und Form im Nanometer-Bereich liegen. Wegen der enormen Breite der Forschungs- und Anwendungsbereiche wird der Begriff international meistens in der Mehrzahl (Nanotechnologien) verwendet (Siehe auch den Abschnitt zu Definitionen).

## NICHTREGIERUNGSORGANISATIONEN (NGOS)

Als Nichtregierungsorganisationen (NGOs = engl.: Non Governmental Organisations) werden Organisationen bezeichnet, die nicht gewinnorientiert arbeiten und nicht von staatlicher Seite aus getragen werden. Die Zielsetzung der NGOs kann sich dabei auf unterschiedliche Themen und Interessen beziehen. Zu den NGOs in der gesellschaftlichen Nanotechnologie-Debatte gehören z.B. Umwelt- und Verbraucherschutzorganisationen, Gewerkschaften, Kirchen oder Patientenverbände.

## PERSTISTENZ

Als Persistenz bezeichnet man in der Biologie und Umweltchemie die Eigenschaft von Stoffen, unverändert durch physikalische, chemische oder biologische Prozesse über lange Zeiträume in der Umwelt zu verbleiben.

## NO EFFECT CONCENTRATION (NOEC):

Der NOEC entspricht der höchsten Dosis oder Expositionskonzentration eines Stoffes in subchronischen oder chronischen Studien, bei der keine statistisch signifikante behandlungsbedingte Wirkung beobachtet werden kann.

## PRIMÄRPARTIKEL

Nanopartikel, die sich zu größeren Verbundsystemen (Agglomerate oder Aggregate) zusammenschließen können.

## QUANTEN-PUNKT

Kristalline Nanopartikel, die größenabhängige Eigenschaften aufweisen. Diese so genannten Quanteneffekte werden durch die Elektronenzustände der enthaltenen Materialpartikel bestimmt.

## REACH, EU-VERORDNUNG

REACH steht für die englischen Begriffe 'Registration', 'Evaluation' and 'Authorisation' of Chemicals (Registrierung, Bewertung und Zulassung von Chemikalien). Die REACH-Verordnung vereinheitlicht das europäische Chemikalienrecht und ist seit dem 01. Juni 2007 in Kraft. Ziel ist es, mehr Informationen über potenzielle Risiken von Chemikalien zu generieren und den Unternehmen mehr Verantwortung für den sicheren Umgang mit den Produkten zu übertragen.

Weitergehende Informationen über diese EU-Verordnung finden Sie hier.

## SCIENTIFIC COMMITTEE ON CONSUMER SAFETY (SCCS)

Wissenschaftliches Komitee für Verbrauchersicherheit der Europäischen Kommission. Die Wissenschaftler prüfen die Sicherheit von Verbraucherprodukten und führen eine Risikobewertung durch. Die Arbeitsergebnisse werden veröffentlicht.

## STAKEHOLDER

Englischer Begriff für beteiligte bzw. betroffene Personen oder Gruppierungen, die bestimmte Interessen vertreten. Man unterscheidet in organisierte und nicht organisierte Stakeholder.

Bezogen auf die Nanotechnologie-Debatte sind folgende organisierte Stakeholder hervorzuheben: Politik und Behörden, Unternehmen und ihre Verbände, Wissenschaft, Nichtregierungsorganisationen wie z.B.: Umweltorganisationen, Verbraucherverbände, Gewerkschaften, Kirchen, Patientenverbände.

Nichtorganisierte Stakeholder sind Verbraucherinnen und Verbraucher oder allgemeiner Bürgerinnen und Bürger.

## TOXIZITÄT

Der Begriff 'Toxizität' bezeichnet die Eigenschaft eines Stoffes in Zellen, bzw. in lebenden Organismen unerwünschte Wirkungen zu entfalten und die Funktionen zu beeinträchtigen oder bis zum Tod des Organismus führen können. Das allgemeinsprachliche Synonym ist 'Giftigkeit'.

## ULTRAFEINE PARTIKEL

Partikel, die unabsichtlich durch menschliche oder natürliche Verbrennungsprozesse (Heizung, Verkehr, Vulkane etc.) in die Luft gelangen und kleiner als 100 Nanometer sind (also zu PM (particulate matter) 0.1 gehören, werden als „Feinstaub“ oder „ultrafeine Partikel“ bezeichnet.

## VERKAPSELUNG (ENKAPSULIERTE SYSTEME)

Materialien wie z.B. Fetttröpfchen, Stärke-, Zucker- oder Eiweissverbindungen können im nanoskaligen Bereich als kugelförmiges Verkapselungsmaterial eingesetzt werden, um andere Substanzen zu umhüllen. Dies dient beispielsweise:

- dem Schutz der Inhaltsstoffe beim Transport durch Zellbarrieren
- der gezielten Freisetzung (z.B. zeitliche gesteuert oder temperaturabhängig)
- dem Transport an einen genau definierten Zielort (mit Hilfe von Rezeptoren, die mit bestimmten Stoffen oder Zellen eine Verbindung eingehen)

Man spricht in diesem Zusammenhang von „enkapsulierten“ Systemen oder "Nano-Delivery-Systems". Viele dieser Systeme sind im Durchmesser größer als 100nm, die Einzelbestandteile der Hülle jedoch kleiner als

100 nm. Verkapselungen finden ihren Einsatz z.B. in der Medizin, bei Nahrungsergänzungsmitteln und bei Lebensmitteln.

#### ZELLGÄNGIGKEIT

Mit der 'Zellgängigkeit' wird die Fähigkeit von Nanomaterialien bezeichnet, aufgrund ihrer geringen Größe Zellwände oder Membranen durchdringen zu können.

#### ZYTOKINE

Zytokin (auch: Cytokin) ist der Oberbegriff für eine Vielzahl von Proteinen, die eine regulierende Funktion auf unterschiedliche Prozesse der Zellen haben. Dabei war ursprünglich gedacht, diese Auswirkung auf Immunzellen zu beschränken, um Zytokine von „normalen“ Wachstumsfaktoren abzugrenzen, diese Abgrenzung ist aber inzwischen nicht mehr üblich. Es handelt sich bei den Zytokinen um eine Gruppe von Proteinen/Peptiden, die vor allem die Proliferation (Zellteilung) und Differenzierung von Zielzellen einleiten/regulieren oder als Botenstoffe z.B. auch Entzündungsprozesse oder andere Immunfunktionen steuern. Man unterscheidet im wesentlichen fünf Hauptgruppen von Zytokinen: Interferone, Interleukine, koloniestimulierende Faktoren, Tumornekrosefaktoren und Chemokine.