

Einsatz von Nanomaterialien in Textilien

1 Beschreibung der Anwendung

1.1 Produkte und Zweck des Einsatzes von Nanomaterialien¹

Die Textilindustrie ist eine der weltweit wichtigsten Konsumgüterbranchen. Sie stellt vor allem in kleinen und mittleren Unternehmen Textilien für unterschiedliche Bereiche her, wie Bekleidung, Haustextilien (z.B. Bett- und Tischwäsche, Küchen- und Putztücher), Heimtextilien (z.B. Gardinen, Möbelstoffe, textile Bodenbeläge) und technische Textilien (z. B. Arbeitsschutzkleidung, Fahrzeugsitzbezüge, Planen, Reifengewebe, Filtermaterialien).

In Deutschland sind ungefähr 60 Institute und Unternehmen in der nanotechnischen Verarbeitung von Textilien tätig (BMBF 2011). Durch Integration neuer funktionaler Eigenschaften in textile Materialien will die deutsche Textilindustrie Zusatznutzen erzeugen, der über den konventionellen Grundnutzen teilweise weit hinausgehen kann und damit einen Wettbewerbsvorteil sichern soll (Paschen et al., 2003). Dabei handelt es sich beispielsweise um Verbesserungen bei Schmutz- und Wasserabweisung, Atmungsaktivität, UV-Schutz oder Verschleißfestigkeit von Textilien. Hier versprechen nanotechnische Herstellungs- und Veredelungsverfahren ökonomischen und ökologischen Nutzen (Gesamtverband textil+mode 2011). Auf dem Markt wird bereits jetzt eine rasch anwachsende Zahl von Textilien mit schmutz-, wasserabweisenden, antimikrobiellen Eigenschaften sowie UV-Schutz angeboten, die laut Produktbeschreibung unter Einsatz von Nanomaterialien hergestellt sind² (BMBF 2011).

1.2 In Textilien enthaltene Nanomaterialien

Die bisher und in naher Zukunft am häufigsten in Textilien eingesetzten Nanomaterialien sind: Silber, Siliziumdioxid, Titandioxid, Zinkoxid, Aluminium(hydr)oxide, Schichtsilikate (v.a. Montmorillonit), Kohlenstoffnanoröhren, Carbon Black. In zweiter Priorität stehen Kupfer, Gold, Eisen(hydr)oxide, Polypyrrol und Polyanilin (Som et al., 2010). Tabelle 1 gibt eine Übersicht möglicher Eigenschaften, die durch die Anwendung verschiedener Nanomaterialien erreicht werden.

¹ Nanomaterialien bestehen aus abgrenzbaren strukturellen Bestandteilen in einer Größenordnung von 1-100 Nanometern (1nm = 10⁻⁹ m) in mindestens einer Dimension (siehe auch die Empfehlung der Kommission vom 18.10.2011 zur Definition von Nanomaterialien (2011/696/EU)). Nanopartikel sind eine Teilmenge der Nanomaterialien und weisen in allen drei Dimensionen o.g. Größenordnung auf. In der Umwelt kommen sowohl natürliche als auch anthropogene Nanomaterialien vor. In der Nanotechnik werden technisch erzeugte Nanomaterialien genutzt.

² Beispielsweise betreffen rund 15 Prozent der Einträge der internationalen Datenbank für nanomaterialhaltige Konsumprodukte des Woodrow Wilson Centers Anwendungen in Kleidungsstücken (www.wilsoncenter.org/) In der Datenbank des BUND sind Angaben zu nanohaltigen Textilien aufgeführt: www.bund.net/nc/themen_und_projekte/nanotechnologie/nanoproduktdatenbank/produktsuche/?offset=0&kategorie=3&unterkat=0&msb_product_submit=suchen

Tabelle 1: In Textilien verwendete Nanomaterialien und ihre Funktion (nach Bickel und Som, 2011; Greßler et al., 2010; Gesamtverband textil+mode, 2011)

Eigenschaften von Nanotextilien	Nanomaterial
elektrisch leitend/ antistatisch	Carbon Black Kohlenstoffnanoröhren (CNT) Kupfer Polypyrrol Polyanilin
erhöhte Strapazierfähigkeit	Aluminiumoxid CNT Polybutylacrylat Siliziumdioxid Zinkoxid
antimikrobiell	Silber Chitosan* Siliziumdioxid* Titandioxid* Zinkoxid*
selbstreinigend/schmutz- und wasserabweisend	CNT Fluoracrylat Siliziumdioxid Titandioxid (Anatas)
feuchtigkeitsabsorbierend	Titandioxid
verbesserte Färbbarkeit	Carbon Black nanoporöse Hydrocarbon-Nitrogen-Beschichtung Siliziumdioxid
UV-Schutz, Schutz vor Ausbleichen	Titandioxid (Rutil) Zinkoxid
Feuerfestigkeit	CNT Boroxosiloxan Montmorillonit (nanoskaliger Ton) Antimonoxid
kontrollierte Abgabe von aktiven Wirkstoffen, Arzneimitteln oder Duftstoffen	nanostrukturierte Hohlkörper (z.B. auf Basis von Cyclodextrinen) Montmorillonit (nanoskaliger Ton) Siliziumdioxid
Wärmeleitend oder -isolierend	CNT Vanadiumdioxid
Abschirmung elektromagnetischer Strahlen (IR-/Mikro-/ Radiowellen)	Indiumzinnoxid
Abriebbeständigkeit	CNT

* Chitosan, Siliziumdioxid, Titandioxid und Zinkoxid werden in den angegebenen Literaturquellen für antimikrobielle Eigenschaften in Textilien genannt. Es ist darauf hinzuweisen, dass diese Stoffe aber entweder nicht im EU-Biozid-Altwerkstoffverfahren notifiziert oder im Anhang I der Biozid-Richtlinie gelistet sind. Daher dürfen sie weder in dieser Funktion eingesetzt noch als in Textilien antimikrobiell wirkend ausgelobt werden.

1.3 Herstellung

Die gewünschte Funktion der Textilien kann durch das Einbringen von synthetischen Nanomaterialien oder durch Nanostrukturierung erreicht werden:

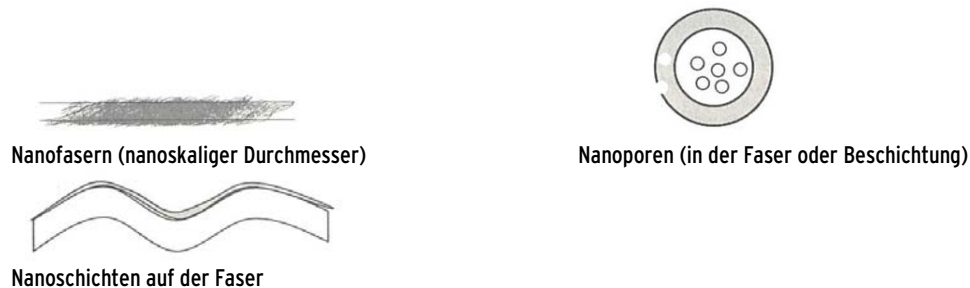
Bei der Verwendung von Nanomaterialien beim Herstellungs- und Veredelungsprozess werden diese in das Faservolumen eingebracht oder als Beschichtung auf das Textil aufgebracht (siehe Abbildung 1)(Som et al., 2009).

Abbildung 1: Möglichkeiten der Einbettung von Nanomaterialien in Textilien (nach Bickel und Som 2011)



Bei Textilien, die aus Nanostrukturen bestehen, handelt es sich beispielsweise um Fasern mit einem Durchmesser im nanoskaligen Bereich oder um Fasern und Beschichtungen mit Nanoporen (siehe Abbildung 2).

Abbildung 2: Nanostrukturierte Materialien (nach Bickel und Som 2011)



1.4 Stabilität der Nanomaterialien in den Textilien

Damit Produktqualität und Funktionalität der Textilien erhalten bleiben, sollen die Nanomaterialien stabil eingebettet sein. Damit wird auch die Freisetzung von Nanomaterialien mit potenziellen Risiken für die Umwelt und Gesundheit vermieden.

Die Freisetzung der Nanomaterialien aus den Textilien hängt von folgenden Parametern ab (Bickel und Som 2011):

- Ort der Einbindung in das Textil (z.B. im Mantel oder im Kern der Faser, in der Beschichtung)
- Art und Stärke der Bindung zwischen Nanomaterialien und den Textilfasern (z.B. kovalente Bindung)
- Textileigenschaften, wie Abriebfestigkeit und Flexibilität der Beschichtung.

Zurzeit kann keine allgemeingültige quantitative Aussage zur Freisetzung von Nanomaterialien aus Textilien getroffen werden. Bestehende Daten wurden vor allem aus Modellierungen erhalten und sind Einzelfallbetrachtungen.

In der Gebrauchsphase verlieren konventionelle Textilien zwischen 5 und 20 % ihres Gewichts beispielsweise durch Waschen, Sonneneinstrahlung oder mechanischen Abrieb. Es ist deshalb davon auszugehen, dass bei Textilien, in die Nanomaterialien integriert oder aufgebracht werden, diese frei oder gebunden in die Umwelt gelangen. Studien zum Verhalten von Nanomaterialien in Textilien zeigen, dass beim Waschen Nanomaterialien (hier Nanosilber und Nanotitandioxid) – in Abhängigkeit von der Einbindungsform – aus Textilien freigesetzt werden. Die Freisetzung beim Waschen variiert zwischen annähernd Null und fast 100 % (Geranio et al. 2009; Benn and Westerhoff 2008; Windler et al. 2012; Tønning et al. 2012).

2 Umwelt- und Gesundheitsaspekte

Aufgrund der Vielfalt von nanomaterialhaltigen Textilien sowohl hinsichtlich der Herstellungsverfahren, der verwendeten synthetischen Nanomaterialien als auch des Verwendungszweckes kann derzeit keine allgemeine Aussage zu möglichen Risiken für Umwelt und Gesundheit getroffen werden. Einige der verwendeten Nanomaterialien bergen zwar das Potenzial für eine toxische oder ökotoxische Wirkung, damit es hierzu kommt, muss jedoch eine wirkungsrelevante Aufnahme der Nanomaterialien in den Organismus erfolgen.

Im Rahmen der „Working Party on Manufactured Nanomaterials“ unterzieht die Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD) seit 2009 in einem internationalen Testprogramm („OECD Sponsorship Programm“) 13 ausgewählte, marktrelevante Nanomaterialien systematischen Untersuchungen zur Toxikologie, Umwelttoxikologie und zum Umweltverhalten. Ziel dieser internationalen Anstrengung ist neben der Erhebung von Daten zu Verhalten und Wirkung von Nanomaterialien auch die Entwicklung adäquater Testmethoden für Nanomaterialien. Deutschland ist hier aktiv beteiligt und unterstützt dieses Programm mit Projektergebnissen aus dem Umweltforschungsplan, koordiniert durch das Umweltbundesamt (UBA), sowie weiteren nationalen Forschungsprojekten.

Zahlreiche nationale und internationale Projekte befassen sich derzeit mit Fragestellungen zur Sicherheit nano-funktionalisierter Textilien. Als Beispiele seien hier das Projekt „TechnoTox“, das seit 2010 vom Land Baden-Württemberg gefördert wird, sowie das vom BMBF geförderte Verbundprojekt UMSICHT³ genannt. In letzterem, an dem auch das UBA beteiligt ist, wird unter anderem der Silbergehalt im Abrieb realer Textilprodukte bestimmt. Parallel dazu wird das Verhalten und die Ökotoxizität von Nanosilber in verschiedenen Szenarien untersucht.

2.1 Umweltverträglichkeit der Produkte

Wesentliche Aspekte für die Umweltverträglichkeit von Nanomaterialien in Textilien sind der Rohstoffaufwand und die Freisetzung von Nanomaterialien in die Umwelt über den gesamten Lebenszyklus.

Lebenszyklusanalysen zu nanomaterialhaltigen Textilien gibt es bisher nur vereinzelt. Aussagen zum Energieverbrauch und Rohstoffaufwand werden in den veröffentlichten Studien kaum transparent oder gar nicht genannt. So untersuchte eine Studie (Walser et al. 2011) das Treibhausgaspotenzial mit Hilfe des Schlüsselindikators „CO₂-Fußabdruck“, die Freisetzung sowie die Toxizität verschiedener biozider Inhaltsstoffe (Nanosilber, Triclosan) in Textilien am Beispiel von T-Shirts. Die Ergebnisse zeigen, dass bei Zugabe von bioziden Stoffen, sei es Triclosan oder Nanosilber, sich die Ökotoxizität der T-Shirts beim Auswaschen erhöht. Zur Beurteilung empfehlen die Autoren zum Vergleich auch weitere Wirkungskategorien, wie den CO₂-Fußabdruck zu analysieren. Während sich dieser in der Produktionsphase erwartungsgemäß bei T-Shirts mit Nanosilber erhöht, kann sich der CO₂-Fußabdruck im Vergleich zu biozidfreien T-Shirts in der Nutzungsphase – abhängig vom umweltbewussten Verhalten der

³ UMSICHT = Abschätzung der Umweltgefährdung durch Silber-Nanomaterialien: vom Chemischen Partikel bis zum Technischen Produkt

Verbraucher – deutlich verringern (von 402 kt CO₂/Jahr auf bis zu 47 kt CO₂/Jahr⁴). Die Studie zeigt, dass die Gebrauchsphase des Textils einen wichtigen Beitrag zur Einsparung des Energieverbrauchs leisten kann, wenn die Verbraucher hinsichtlich ihres Waschverhaltens dem Umstand Rechnung tragen würden, dass Textilien mit bioziden Wirkstoffen weniger Waschgänge bedürfen und so Energie und Waschchemikalien eingespart werden könnten. In einem weiteren Beispiel (BMU 2011) wird festgestellt, dass durch einen durch Nanomaterialien bewirkten UV-Schutz eine längere Haltbarkeit der Textilien (wie Sonnenschutzmarkisen) und damit ein längerer Lebenszyklus des Produktes erreicht werden kann.

Auch selbstreinigende Oberflächen können zu einer Einsparung von Waschgängen inklusive Waschmitteln führen. Eine verbesserte Färbbarkeit von Textilien ermöglicht eine Verringerung der Zahl der Färbe- und Waschgänge und kann so in der Textilveredlung zu einer Einsparung von Rohstoffen und zu einer Verminderung von Abwasser führen. Es ist zu beachten, dass solche von Herstellern und Händlern als „Vorteile“ für die Umwelt und Gesundheit bezeichneten Beispiele bisher nicht mit konkreten Daten belegt wurden.

Die Haupteintragsquellen der Nanomaterialien aus Textilien in die Umwelt sind die Textilveredelungsprozesse in der Herstellungsphase, Waschprozesse in der Gebrauchsphase und die Entsorgung. Bei erstgenannten Prozessen können die Nanomaterialien mit den industriellen und kommunalen Abwässern in Kläranlagen gelangen. Inwieweit sie über den Klärschlamm aus dem Wasserkreislauf entfernt werden und inwieweit sie das Wachstum der für die Nitrifikationsleistung zuständigen Mikroorganismen beeinflussen, ist bislang nur für einige Nanomaterialien untersucht. Allgemeingültige und abschließende Aussagen sind hierzu derzeit nicht möglich. Eine Studie zeigt, dass Silberionen, die aus Silberpartikeln freigesetzt werden, in der Umwelt unter bestimmten Bedingungen neue nanoskalige Silberpartikel bilden können (Glover et al. 2011). Die bisher vorliegenden Untersuchungsergebnisse lassen darauf schließen, dass i.d.R. über 90 % der analysierten Nanomaterialien, wie TiO₂, ZnO, Silber oder CeO₂, über den Klärschlamm abgetrennt werden (Limbach et al. 2008; Simkó und Fries 2012; Burkhardt et al., 2010, Nickel et al. 2012). Es wurden bisher keine gravierenden Beeinträchtigungen der Nitrifikationsleistung der Mikroorganismen im Belebtschlamm in Kläranlagen beobachtet. Allerdings müssen weiterführend auch Pflanzen und Bodenorganismen mit in die Betrachtung einbezogen werden, da 30 % des Klärschlammes in Deutschland landwirtschaftlich genutzt werden (Destatis 2012). Noch unveröffentlichte Studien, die im Auftrag des UBA durchgeführt wurden, zeigen Effekte auf im Boden lebende Organismen durch nanoskaliges TiO₂ und Silber. Andere Studien stellten toxische Wirkungen auf Kürbis durch nanoskaliges Kupfer und Silber fest (Musante and White 2012). Die gefundenen toxischen Effekte von nanoskaligem Silber werden dabei hauptsächlich durch die freigesetzten toxischer Silberionen hervorgerufen. Wobei die Freisetzung der Silberionen von der Stabilität des nanoskaligem Silbers beeinflusst wird. Diese wiederum wird beispielsweise bestimmt durch die Form und des Coating der Partikel, aber auch durch das umgebende Umweltmedium (Tejamaya et al. 2012, Gondikas et al. 2012, Kennedy et al. 2012). Neben der veränderten toxischen Wirkung von Nanomaterialien können auch Aufnahme- und Akkumulationsprozesse verändert sein, wenn Stoffe im nanoskaligem Bereich vorliegen (Khan

⁴ Die Zahlen beziehen sich auf die Schweiz (8,1 Millionen Einwohner), mit der Annahme, dass jede Person fünf T-Shirts hat.

et al. 2012). Da immer mehr Nanomaterialien in die Umwelt freigesetzt werden, sind weitere Untersuchungen zum Verhalten im Boden, zur Aufnahme und Anreicherung von Nanomaterialien in Pflanzen und Bodenorganismen notwendig.

Als Eintragspfad von Nanomaterialien aus Textilien ist auch die Verwertung in Verbrennungsanlagen zu betrachten. Eine Studie, die das Verhalten von CeO₂-Nanopartikeln in einer Müllverbrennungsanlage untersuchte, stellte im Ergebnis fest, dass die Nanopartikel bei einer technisch gut ausgestatteten Müllverbrennungsanlage (Filter usw.) nicht in die Atmosphäre entweichen, sich jedoch an Überresten anlagern und sich so in den Deponien oder ggf. bei Rückgewinnung in den Rohmaterialien wieder finden (Walser et al. 2012).

2.2. Gesundheitliche Auswirkungen

Soweit eine Freisetzung von Nanomaterialien aus Textilien erfolgt, sind die wesentlichen Aufnahmepfade bei Nutzung und Herstellung die Aufnahme über die Haut (dermal) oder über die Atemwege (inhalativ).

Dermale Aufnahme

Zahlreiche Hautpenetrationsstudien zeigen, dass gesunde, unversehrte Haut eine gute Barriere für solche TiO₂- und ZnO-Nanopartikel darstellt, die auch in Sonnenschutzcremes Verwendung finden: Die Nanopartikel verblieben in den oberen Schichten der Hornschicht oder wurden in den Haarfollikeln abgelagert. Von dort wurden sie, bedingt durch das Wachstum der Haare, nach einigen Tagen wieder an die Hautoberfläche transportiert und abgerieben (EU-Projekt „Nanoderm“). Für andere Nanopartikel gibt es allerdings Hinweise aus Untersuchungen an intakter Tierhaut, dass sie in tiefer gelegene Schichten der Haut gelangen können: So durchdrangen Gold-Nanopartikel (Durchmesser 5 nm) die Hornschicht von Mäusehaut und Quantenpunkte⁵ (Ø 4,5 nm - 12 nm) drangen nach Applikation auf Schweinehaut bis in die Lederhaut vor (Ryman-Rasmussen et al., 2006). Somit besteht über die Haut prinzipiell eine Eintrittspforte für den Transport von Nanopartikeln oder aus ihnen herausgelöste Ionen in andere Organe des Körpers (z.B. Transport über den Blutkreislauf, neuronaler Transport). Derzeit ist nicht bekannt, ob derartig kleine Nanopartikel aus Textilien freigesetzt werden und mit welchen Konzentrationen gerechnet werden muss.

Für die gesundheitliche Beurteilung von Textilien, die Nanosilber enthalten, sind zwei wesentliche Fragen nicht abschließend geklärt: 1. Wie wirkt in Textilien enthaltenes Nanosilber langfristig auf die natürliche Hautflora und die damit verbundene Homöostase; 2. Führt die unkontrollierte, großflächige und niedrig dosierte Anwendung von Silber und Nanosilber in Alltagsprodukten zur Selektion von silberresistenten Mikroorganismen. Da Silber- und Antibiotikaresistenzgene im Bakterium oft auf denselben Plasmiden liegen und diese an andere Bakterien weitergegeben werden können, könnte dies (unter Selektionsbedingungen) somit nicht nur zu einer Silberresistenz, sondern auch zu einer Antibiotikaresistenz in bisher nicht resistenten Stämmen führen (Pressemitteilung BfR 08, 27.02.2012). Diese offenen Fragen veranlassten das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) zu empfehlen, dass Silber (und Nanosilber) als antimikrobiell wirksame Substanz nicht in breitem Umfang außerhalb klinischer

⁵ Ein Quantenpunkt (engl. *quantum dot*) ist eine meist aus Halbleitermaterial bestehende nanoskopische Materialstruktur.

Anwendungen in Verbraucherprodukten eingesetzt werden sollte. Diese Auffassung wird von Seiten des Umweltbundesamtes geteilt.

Inhalative Aufnahme

Zur chronischen Inhalationstoxizität von synthetischen Nanomaterialien liegen bislang nur wenige Studien (zu TiO₂ und Industrieruß) vor. Diese Studien wurden mit unrealistisch hohen Konzentrationen an Ratten durchgeführt und zeigten deutliche Effekte wie entzündliche Reaktionen und Tumoren. Mechanistisch ist derzeit strittig, ob primäre genotoxische Effekte oder die Folgen von Überladung und Entzündung für die Kanzerogenität bestimmter Nanomaterialien ursächlich sind. Auch ist unklar, ob im umweltrelevanten Niedrigdosisbereich Effekte zu erwarten sind. Aus diesem Grund hat das Bundesumweltministerium (BMU) zusammen mit der BASF eine umfangreiche chronische *in vivo* Studie an Ratten initiiert, im Rahmen derer am Beispiel Nano-CeO₂ in verschiedenen Konzentrationen getestet wird. Nano-CeO₂ gilt als Vertreter für die granulären, biobeständigen Stäube geringer Toxizität, zu denen auch TiO₂ und Aluminiumoxid gehören. Die Untersuchung ist auf vier Jahre ausgelegt und richtet sich nach den Prüfvorgaben der OECD. UBA, BfR und die Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) übernehmen als unabhängige Fachbehörden die anschließenden Untersuchungen zur Auswertung der Studie.

CNTs (Kohlenstoffnanoröhren) mit einer Faserlänge von über 15 µm (lange CNTs) zeigen strukturelle Ähnlichkeiten mit Asbest und anderen mineralischen Fasern, die ein nachgewiesenes karzinogenes Potenzial nach inhalativer Aufnahme besitzen. Die bisher mit unterschiedlichen CNTs durchgeführten, bis zu 13 Wochen dauernden Inhalationsstudien zeigten, dass bestimmte CNTs in der Lunge zu entzündlich-fibrotischen Läsionen bis hin zur Granulombildung führen können. Chronische Studien stehen noch aus. Nach Aufnahme der CNTs im Atemtrakt können sich einzelne Röhren und Agglomerate ablagern und dort auch dauerhaft verbleiben. Ein vom UBA in Auftrag gegebenes, noch nicht abgeschlossenes Forschungsvorhaben zur Aufnahme, Verteilung und Ausscheidung kurzer CNTs (mittlere Länge 5-10 µm) nach Inhalation durch die Ratte zeigt im Ergebnis, dass an den ersten Tagen nach Exposition der Ratten eine schnelle Wanderung der CNTs aus der Lunge in den Pleuraspalt erfolgte. Aus diesem wurden die CNTs ebenfalls schnell abtransportiert. Es wird davon ausgegangen, dass diese CNTs mit der Zeit über den Blutkreislauf in die Leber und die Nieren wanderten, wo sie durch Untersuchungen mittels Dunkelfeldmikroskop nachgewiesen werden konnten. Die Anzahl der CNTs in Leber und Nieren war aber äußerst gering.

3 Rechtliche Rahmenbedingungen

Textilien, die nicht nur vorübergehend mit dem menschlichen Körper in Kontakt kommen (Bekleidungstextilien), unterliegen als Bedarfsgegenstände grundsätzlich den Bestimmungen des Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuches (LFGB). Dieses Gesetz bezweckt bei Lebensmitteln, Futtermitteln, kosmetischen Mitteln und Bedarfsgegenständen den Schutz der Verbraucherinnen und Verbraucher durch Vorbeugung oder Abwehr einer Gefahr für die menschliche Gesundheit sicherzustellen. Im Hinblick auf Nanomaterialien gibt es für den Bereich der Textilien keine spezifischen gesetzlichen Regulierungen. Für die Ausrüstung von Textilien mit TiO₂ als UV-Schutz oder mit CNTs für eine stärkere Belastbarkeit der Fasern sind bislang keine Regulierungen vorgesehen. Grundsätzlich sind Hersteller durch die Europäische Produktsicherheitsrichtlinie verpflichtet, die Sicherheit ihrer Produkte zu garantieren (§ 3 Produktsicherheitsgesetz). Die Hersteller und Vertreiber sind im Sinne des

LFGB bzw. des Produktsicherheitsgesetzes dafür verantwortlich, dass auch von mit Nanomaterialien ausgerüsteten Textilien kein gesundheitliches Risiko für den Verbraucher ausgeht.

Die Ausrüstung von Textilien mit Bioziden wird über die Biozid-Produkte-Richtlinie (98/8/EG) geregelt. Im Juli 2012 trat die neue EU-Biozid-Verordnung 528/2012 in Kraft, die ab September 2013 angewendet werden muss. In der neuen Biozidverordnung sind Nanomaterialien und behandelte Materialien ausdrücklich geregelt: Enthält ein Biozidprodukt oder ein behandeltes Material Nanomaterialien, müssen für diese die Risiken sowohl für die Gesundheit von Mensch und Tier als auch für die Umwelt gesondert betrachtet werden. Weiterhin müssen auf dem Etikett von Biozidprodukten sowohl die verwendeten bioziden Wirkstoffe als auch die Namen aller in den Biozidprodukten enthaltenen Nanomaterialien mit der anschließenden Angabe „Nano“ in Klammern angegeben werden. Dabei wird zum ersten Mal die Definitionsempfehlung der EU-Kommission zu Nanomaterialien rechtlich verbindlich umgesetzt.

Im Rahmen der Europäischen Chemikalienverordnung REACH werden Nanomaterialien grundsätzlich zwar erfasst, aber es bestehen bisher keine spezifischen Anforderungen hinsichtlich der Datenbasis und Risikobewertung. Auf europäischer Ebene werden zurzeit verschiedene Anpassungsoptionen diskutiert. Auch die Bundesoberbehörden (BAuA, BfR und UBA) haben ein gemeinsames Konzept hierzu entwickelt.

4 Instrumente zur Verbraucherinformation

Große Unsicherheit herrscht bei Verbrauchern, ob in textilen Produkten, die mit dem Schlagwort „Nano“ beworben werden, tatsächlich mit Nanotechnik behandelte Produkte vorliegen. Verschiedene Hersteller haben sich zur freiwilligen Kennzeichnung entschlossen, um die Vermarktung von Textilien transparenter zu gestalten. So bieten zum Beispiel die Hohensteiner Institute das Qualitätssiegel „Nanotechnologie“ an, das als Ergebnis einer Prüfung zur Beurteilung vergeben wird, ob die Funktionalität von Textilien auf Nanotechnik beruht und diese Textilien gebrauchstauglich sind⁶. Mit dem Denkendorfer Prüfsiegel für selbstreinigende Textilien soll das Vorhandensein entsprechender Oberflächenstrukturen, die Beständigkeit der Materialien und der Selbstreinigungseffekt bestätigt und zertifiziert werden⁷. Qualitätssiegel dieser Art unterstützen die bislang unzureichende Verbraucheraufklärung; es gilt aber zu beachten, dass dies keine zertifizierten Siegel sind und sie auch keinen Nachweis zur Unbedenklichkeit für Mensch und Umwelt darstellen.

Eine verpflichtende Kennzeichnungs- oder Meldepflicht für nanomaterialhaltige Textilien, solange diese nicht unter die neue EU-Biozid-Verordnung fallen, gibt es nicht. Allerdings wird die Notwendigkeit dieser Instrumente zur Verbesserung der Transparenz in Deutschland und auf europäischer Ebene von den verschiedenen Interessensgruppen kontrovers diskutiert. Das UBA hat im Juni 2012 ein eigenes Konzept für ein teilöffentliches europäisches Register für nanomaterialhaltige Produkte veröffentlicht.⁸

⁶ <http://www.hohenstein.de/de/testing/material/effectiveness/effectiveness.xhtml> (17.09.2012)

⁷ <http://www.itv-denkendorf.de/forschungsbereiche/oberflentechnologien.htm> (17.09.2012)

⁸ <http://www.umweltbundesamt.de/chemikalien/publikationen.htm#Nanomaterialien> (17.12.2012)

5 Forschungs- und Entwicklungsbedarf

Hinsichtlich des Umweltverhaltens der in Textilien enthaltenen Nanomaterialien, ihren Auswirkungen auf Mensch und Umwelt sowie hinsichtlich der Nachhaltigkeit solcher Textilien besteht folgender Forschungs- und Entwicklungsbedarf:

Erforderlich ist die

- Entwicklung und Anpassung geeigneter standardisierter Mess-, Prüf- und Analysenverfahren zur Expositionsmessung von Nanomaterialien in den verschiedenen Umweltkompartimenten (Wasser, Boden, Luft);
- Entwicklung und Anpassung von Testrichtlinien, die eine Vergleichbarkeit von Untersuchungsergebnissen zu Umweltwirkung und -verhalten von Nanomaterialien ermöglichen;
- Entwicklung von Methoden, die die Freisetzung von Nanomaterialien beim Gebrauch und bei der Entsorgung nanomaterialhaltiger Textilien über ihren Lebenszyklus erfassen; Einzelfallbetrachtung von Nanomaterialien über den Lebenszyklus: Ermittlung ihrer Stabilität in den Textilien, ihres Verbleibs in der Umwelt nach Austragung bzw. Abrieb und des Kontaktes des Menschen mit Nanomaterialien (Expositionsschätzung). Diese Einzelfallbetrachtung sollte auch einen Vergleich mit alternativen, nicht nanoskaligen Stoffen mit ähnlichen Funktionen in Textilien beinhalten;
- Untersuchung der Bioverfügbarkeit und Toxizität von solchen Nanomaterialien, die in Textilien verwendet werden;
- Ökobilanzielle Betrachtungen zur Beurteilung der Vorteile von Nano-behandelten Textilprodukten im Vergleich zu konventionellen Produkten unter Einbezug der Auswirkungen auf Umwelt und Gesundheit über den Produktlebenszyklus;
- Untersuchung der Entsorgung von nanomaterialhaltigen Textilien, z.B. bei der Verbrennung oder im Recycling, da hier bisher kaum Wissen über das Verhalten und die Freisetzung von Nanomaterialien und deren Auswirkung auf die stattfindenden Prozesse vorliegt. Ggf. Entwicklung von Konzepten zur sachgerechten Entsorgung.

Das in den Lebenszyklus- und ökobilanziellen Analysen generierte Wissen kann für die Entwicklung nachhaltiger Textilien genutzt werden.

6 Fazit

Neuartige Anwendungen sind grundsätzlich dem Vorsorgeprinzip entsprechend vor ihrer Markteinführung auf ihre Unbedenklichkeit für die menschliche Gesundheit und die Umwelt zu prüfen. Eine umfassende Risikobewertung soll eine Besorgnis ausschließen oder Risikomanagementmaßnahmen aufzeigen, mit denen das Risiko auf ein vertretbares Maß reduziert werden kann.

Für das Umweltbundesamt ist die Umweltverträglichkeit von Nanomaterialien und deren Anwendung ein wichtiger Gesichtspunkt bei der Diskussion ihrer Chancen und Risiken. Dies gilt insbesondere dann, wenn Nanomaterialien in unmittelbaren Kontakt mit Menschen kommen oder in ihrem Lebenszyklus in die Umwelt gelangen, wie dies bei Textilien, die mit Nanomaterialien ausgestattet sind, zu erwarten ist. Zu toxikologischen und ökotoxikologischen Eigenschaften der dabei verwendeten Nanomaterialien liegen zwar Daten vor, sie sind aber oft nicht vollständig und vergleichbar, so dass derzeit keine abschließende Bewertung der Risiken

möglich ist. Der Grundsatz, je stabiler die Einbettung der Nanomaterialien im Textil desto sicherer für Umwelt und Gesundheit, sollte daher bei der Herstellung berücksichtigt werden.

Neben den Chancen für den Umweltschutz sollten auch Risiken von Nanomaterialien und ihrer Anwendung bereits in einer frühen Entwicklungsphase untersucht werden, um die Sicherheit des Textilprodukts zu gewährleisten. Das Umweltbundesamt empfiehlt die Entwicklung und Standardisierung geeigneter Mess- und Analytikmethoden, die einen besseren Nachweis und eine bessere Expositionsschätzung ermöglichen. Textile Produkte sollten bereits vor ihrer Vermarktung hinsichtlich der möglichen Freisetzung der enthaltenen Nanomaterialien über ihren gesamten Lebenszyklus untersucht werden. Außerdem ist die ökologische Nachhaltigkeit der Produkte unter Berücksichtigung von Materialströmen, Energieverbrauch, Abfällen und Emissionen zu prüfen. Die auf dem Markt befindlichen Textilien und Fasern werden zu 95% außerhalb von Deutschland hergestellt. Somit fallen auch die bei der Herstellung entstehenden Emissionen in diesen Ländern an. Daher halten wir eine internationale Betrachtung der Problematik für erforderlich.

Bisher gibt es keine umfassenden Informationen, in welcher Form Nanomaterialien in Textilien auf den Markt kommen. Um für Akteure in der Wertschöpfungskette sowie für Verbraucher Transparenz hinsichtlich der Produkte mit den genannten Inhaltsstoffen zu schaffen, sollten solche nanomaterialhaltigen Textilien in einem Register für nanomaterialhaltige Produkte erfasst werden, für die eine Freisetzung der Nanomaterialien über den gesamten Lebenszyklus nicht ausgeschlossen werden kann.

Die Verbraucher sollten sowohl über den möglichen Umweltnutzen als auch über das mögliche Umweltrisiko der mit Nanomaterialien versehenen Textilien aufgeklärt werden.

Entwickler, Hersteller und Verbraucher sollen den Einsatz insbesondere von Edelmetallen und seltenen Materialien in Textilien kritisch auf ihren Zweck und ihre beabsichtigte Funktion prüfen. So kann der Einsatz beispielsweise von Nanosilber in medizinisch genutzten Textilien sinnvoll sein, während er in Alltagswäsche eine Vergeudung wertvoller Rohstoffe sowie eine Umwelt- und Gesundheitsbelastung bedeuten kann.

Der Informationsaustausch zwischen Forschern, Produktentwicklern, Verbrauchern und Entscheidungsträgern sollte auch im Interesse des Umweltschutzes kontinuierlich weitergeführt werden.

7 Quellen und Literaturverzeichnis

- Benn, T. and Westerhoff, P. (2008):** *Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics.* *Enviro.Sci.Techn.* 42 4133–4139.
- BMBF (2011):** *nano.DE-Report 2011. Status quo der Nanotechnologie in Deutschland.*
www.bmbf.de/pub/nanoDE-Report_2011.pdf
- BMBF (2011):** *Aktionsplan Nanotechnologie 2015.* www.bmbf.de/pub/aktionsplan_nanotechnologie.pdf
- Bickel, M. and Som, C. (2011):** *nano textiles - Grundlagen und Leitprinzipien zur effizienten Entwicklung nachhaltiger Nanotextilien.* www.empa.ch/plugin/template/empa/*|113719
- BMU (Hrsg.)(2011):** *Verantwortlicher Umgang mit Nanotechnologien.* Bericht der Themengruppen der NanoKommission der deutschen Bundesregierung 2011.
http://www.bmu.de/service/publikationen/downloads/details/artikel/ergebnisse-aus-der-zweiten-nanodialog-phase-2009-2011/?tx_ttnews%5BbackPid%5D=569&cHash=22b083110a38881e2f9cb798af9e7f15
- Burkhardt, M., Zuleeg, S., Kägi, R., Eugster, J., Boller, M., Siegrist, H. (2010):** *Verhalten von Nanosilber in Kläranlagen und dessen Einfluss auf die Nitrifikationsleistung von Belebtschlamm.* *Umweltwiss. Schadst. Forsch.* 22 (5), 529-540.
- Destatis (2012):** *Statistisches Jahrbuch 2012. Kapitel 18 - Umwelt.*
https://www.destatis.de/DE/Publikationen/StatistischesJahrbuch/GesamtwirtschaftundUmwelt/Artikel_Umwelt.html
- Geranio, L., Heuberger, M., Nowack, B. (2009):** *The behavior of silver nanotextiles during washing.* *Environmental Science and Technology* 43 (21), 8113-8118.
- Gesamtverband textil+mode (2011):** *nanotextil - Fragen und Antworten rund um die Nutzung von Nanotechnologien am Beispiel der deutschen Textilwirtschaft.* <http://www.textil-mode.de/data/nano-broschuere/ebroschuere.html>
- Gesamtverband Textil und Mode (2011):** *Nano Anwendungsgebiete der Textilindustrie.* Wissenschaftlicher Textilbrief Nr. 1/2011. <http://www.textil-mode.de/deutsch/Themen/Energie-und-Umwelt/Nanotechnologie/E4019.htm>
- Glover, R.D., Miller, J.M., Hutchison, J.E. (2011):** *Generation of metal nanoparticles from silver and copper objects: Nanoparticle dynamics on surface and potential sources of nanoparticles in the environment.* *ACS Nano* 5(11), 8950-8957.
- Gondikas, A.P., Morris, A., Reinsch, B.C., Marinakos, S.M., Lowry, G.V., Hsu-Kim, H. (2012)** *Cysteine-Induced Modifications of Zero-valent Silver Nanomaterials: Implications for Particle Surface Chemistry, Aggregation, Dissolution, and Silver Speciation* *Enviro.Sci.Techn.* 46, 7037-7045
- Greßler, S., Simko, M., Gzásó, A., Fiedeler, U., Nentwich, M. (2010):** *Nano-Textilien.* nanotrust dossiers Nr. 15.
- Limbach, L.K., Bereiter, R., Müller, E., Krebs, R., Gälli, R., Stark, W.J. (2008):** *Removal of oxide nanoparticles in a model wastewater treatment plant: Influence of agglomeration and surfactants on clearing efficiency.* *Enviro.Sci.Techn.* 42, 5828-5833.
- Kennedy, A.J., Chappell, M.A., Bednar, A.J., Ryan, A.C., Laird, J.G., Stanley, J.K., Steevens, J.A. (2012)** *Impact of Organic Carbon on the Stability and Toxicity of Fresh and Stored Silver Nanoparticles* *Enviro.Sci.Techn.* 46, 10772-10780

- Khan,F.R., Superb,K.M., Garcia-Alonso,J., Smith,B.D., Strekopytov,S., Reinbow,P.S., Luoma S.N., Valsami-Jones,E. (2012)** *Bioaccumulation Dynamics and Modeling in an Estuarine Invertebrate Following Aqueous Exposure to Nanosized and Dissolved Silver* *Enviro.Sci.Techn.* 46, 7621-7628
- Musante,C. and White,J.C. (2012):** *Toxicity of silver and copper to Cucurbita pepo: Differential effects of nano and bulk-size particles.* *Environmental Toxicology* 27(9), 510-517.
- Nickel,C.,, Hellack,B., Gartiser,S., Flach,F., Schiwy,A., Maes,H., Schäffer,A., Gabsch,S., Stintz,M., Erdinger,L., Kuhlbusch,T.A.J. (2012):** *Fate and behaviour of TiO₂ nanomaterials in the environment, influenced by their shape, size and surface area,* Umweltbundesamt, UBA-Text 25/2012.
- Paschen,H., Coenen,C., Fleischer,T., Grünwald,R., Oertel,D., Revermann,C. (2003):** *Nanotechnologie.* TA-Projekt. Endbericht. Karlsruhe: Büro für Technikfolgenabschätzung beim Deutschen Bundestag. TAB-Arbeitsbericht 92.
- Ryman-Rasmussen,J.P., Riviere,J.E., Monteiro-Riviere,N.A. (2006):** *Penetration of intact skin by quantum dots with diverse physicochemical properties.* *Toxicol.Sci.* 91(1):159-65.
- Simkó,M. und Fries,R. (2012):** *Nano-Titandioxid - Teil 3: Umwelteffekte.* nanotrust dossiers Nr. 35.
- Som,C., Halbeisen,M., and Köhler,A. (2009):** *Integration von Nanopartikeln in Textilien Abschätzungen zur Stabilität entlang des textilen Lebenszyklus.*
- Som,C., Nowack,B., Wick,P., and Krug,H. (2010):** *Nanomaterialien in Textilien: Umwelt-, Gesundheits- und Sicherheits-Aspekte Fokus: synthetische Nanopartikel.* www.empa.ch/nanosafetextiles.
- Tejamaya,M., Römer,I., Merrifield,R.C., Lead,J.R. (2012)** *Stability of Citrate, PVP, and PEG Coated Silver Nanoparticles in Ecotoxicology Media* *Enviro.Sci.Techn.* 46, 7011-7017
- Tonning,K., Jacobsen,E., Wahlberg,P., Bernth,N. (ed.)(2012):** *Assessment of nanosilver in textiles on the Danish market.* The Danish Environmental Protection Agency.
- Walser,T., Demou,E., Lang,D.J., Hellweg,S. (2011):** *Prospective environmental life cycle assessment of nanosilver T-shirts.* *Environmental Science and Technology* 2011, 45,4570-4578.
- Walser,T., Limbach,L.K., Brogioli,R., Erismann,E., Flamigni,L., Hattendorf,B., Juchli,M., Krumeich,F., Ludwig,C., Prikopsky,K., Rossier,M., Saner,D., Sigg,A., Hellweg,S., Günther,D. Stark,W.J. (2012):** *Persistence of engineered nanoparticles in a municipal solid-waste incineration plant.* *Nature Nanotechnology* 7(8), 520-524.
- Windler,L., Lorenz,C., von Goetz,N., Hungerbühler,K., Amberg,M., Heuberger,M. Nowack,B. (2012):** *Release of titanium dioxide from textiles during washing.* *Enviromn.Sci.Technol.* 46, 8181-8188.

IMPRESSUM

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 14 06
06813 Dessau-Roßlau

Tel.: 0340/2103-0

Telefax: 0340/2103 2285

E-Mail: info@umweltbundesamt.de

Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Autoren: Das Datenblatt wurde vom Arbeitskreis „Nanotechnik“ des Umweltbundesamtes erstellt. Insbesondere haben daran mitgewirkt:

Petra Apel (II 1.2 –Toxikologie, Gesundheitsbezogene Umweltbeobachtung)

Dr. Wolfgang Dubbert (III 2.1 –Übergreifende Angelegenheiten, Chemische Industrie, Feuerungsanlagen)

Dr. Kathrin Schwirn (IV 2.2–Arzneimittel, Wasch- und ReinigungsmittelMaßnahmen)

Dr. Doris Völker (IV 2.2 - Arzneimittel, Wasch- und ReinigungsmittelMaßnahmen)

Christine Winde (III 2.5 – Überwachungsverfahren, Abwasserentsorgung)

Brigitte Zietlow (III 2.1 - Übergreifende Angelegenheiten, Chemische Industrie, Feuerungsanlagen)

Dessau-Roßlau, 15. Mai 2013