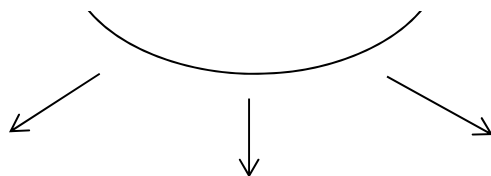


Nanomaterialien in verbrauchernahen Produkten

Sandra Wagener
Abteilung Chemikalien- und Produktsicherheit
FG Produktbeschaffenheit und Nanotechnologie

Nanomaterialien in verbrauchernahen Produkten

Unterschiedliche Anwendungen



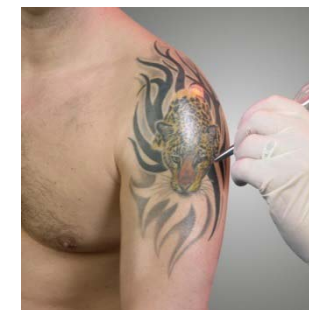
Putztücher
antimikrobiell



Textilien
Antimikrobiell, UV-Schutz



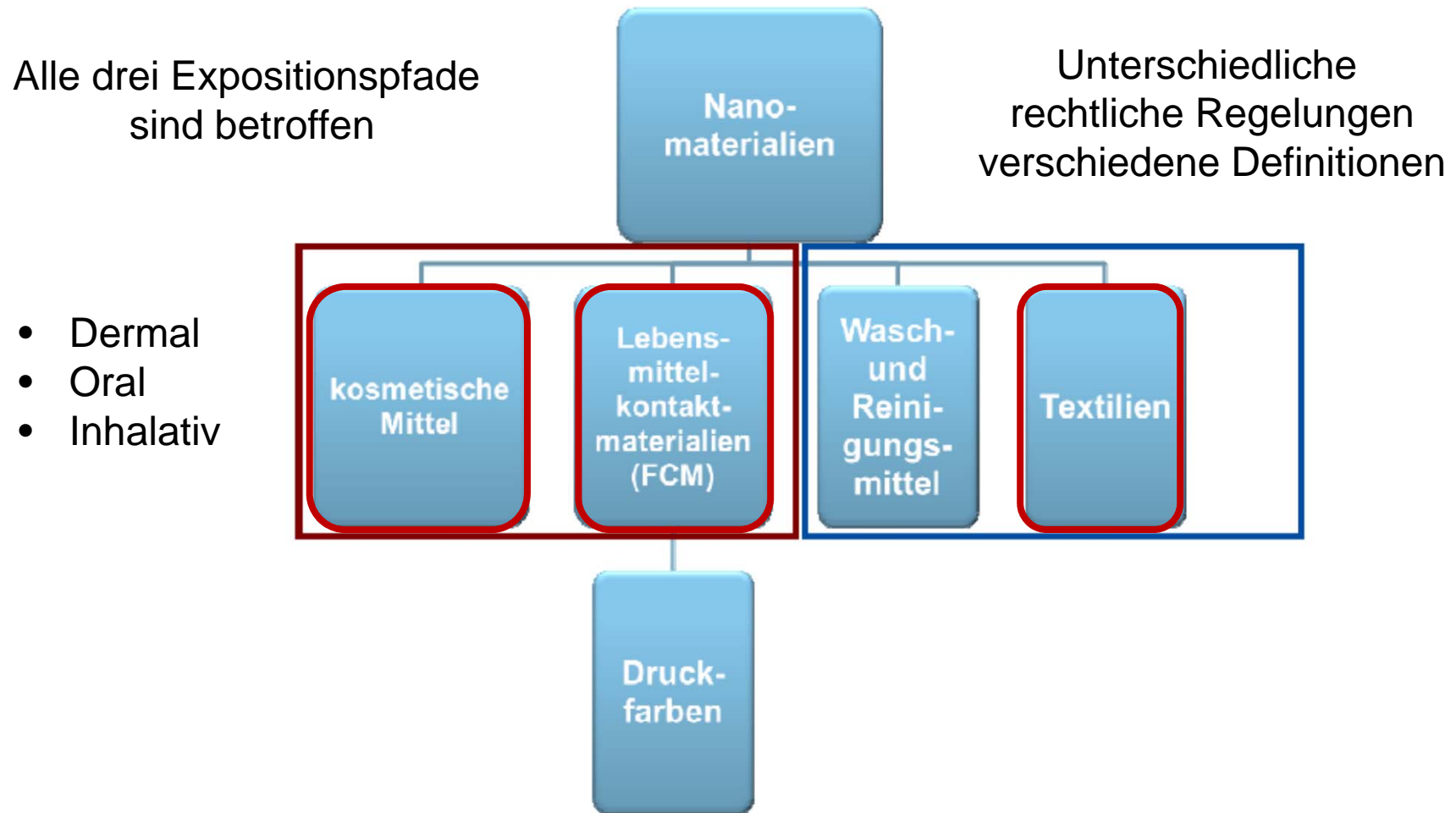
Sonnencreme
UV-Schutz



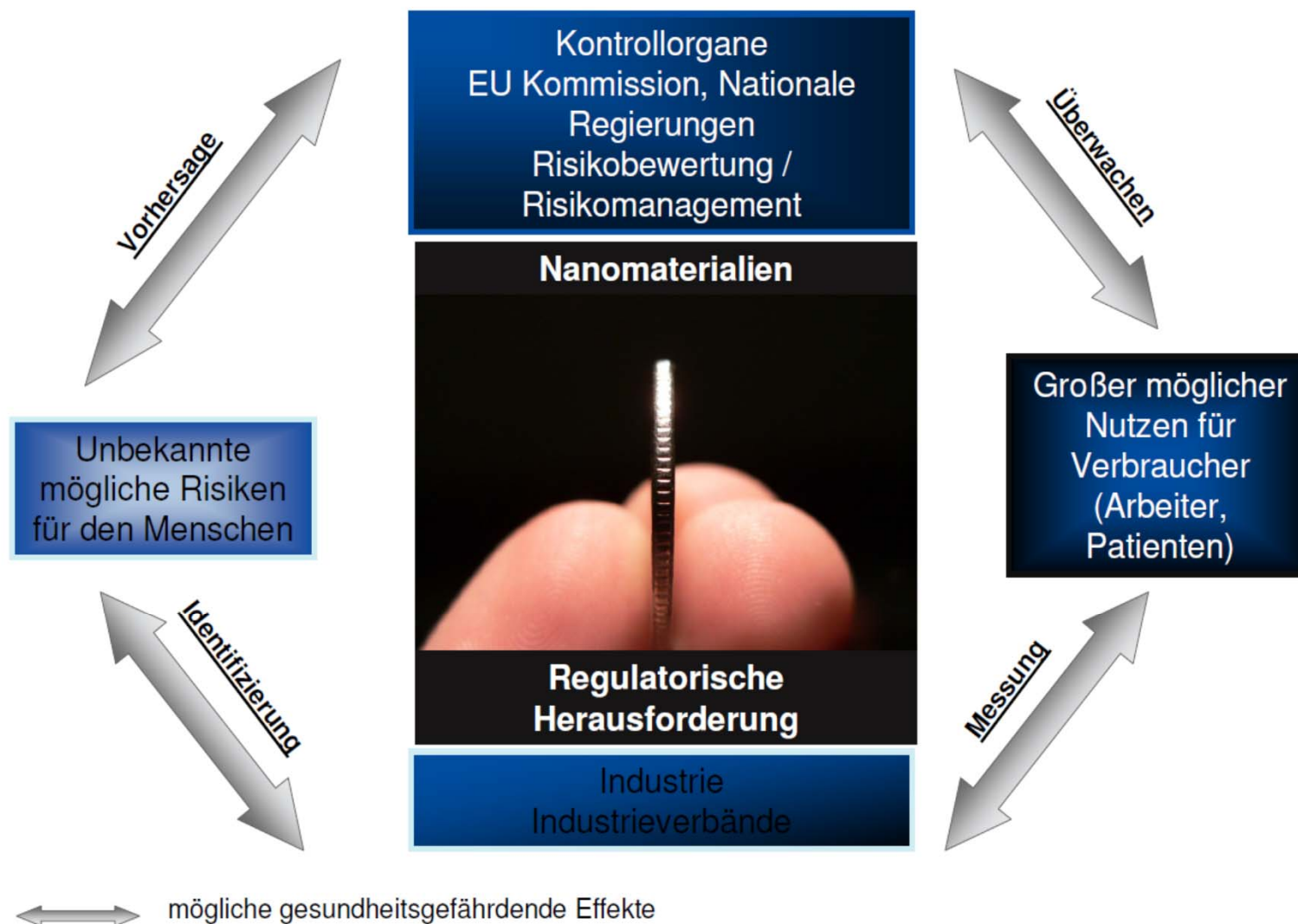
Tattoos

Nanomaterialien in Produkten bringen **Vorteile bei der Anwendung**
Bsp. UV-Schutz, schmutzabweisende Oberfläche, antibakterielle Wirkung

Verbrauchernahe Produkte - vier Hauptanwendungsgebiete für NM



Regulatorische Herausforderung: zwei Seiten derselben Medaille?



Gegenwärtige Herausforderung für die Risikobewertung

Punkte, die adressiert werden müssen:

Allgemein

- Allgemein gültige, akzeptierte Definition
- Grouping

Analytik (Nano-Analytik)

- Messverfahren im Ultraspurenbereich
- Anpassung bekannter bzw. Entwicklung neuer Verfahren
- Weitere zertifizierte Referenzmaterialien

Expositionsabschätzung

- Entwicklung adäquater Expositionsszenarios

Toxikologie (Nano-Toxikologie)

- Organbelastung / Dosis-Wirkungs-Beziehung
- Bestimmung adäquater Endpunkte
- Entwicklung neuer Testmethoden



Nanomaterialien unter REACH

Die Empfehlung der Europäischen Kommission zur Definition von Nanomaterialien (2011/696/EU) soll auch verwendet werden.

→ Da auch Nanomaterialien Stoffe im Sinne der REACH-Verordnung sind, müssen bei Produktionen / Import > 1 Tonne gemäß der EG-Verordnung Nr. 1907/2006

Ein „Nanomaterial“ ist ein natürliches, bei Prozessen anfallendes oder hergestelltes Material, das Partikel ...enthält, und bei dem mindestens 50 % der Partikel in der Anzahlgrößenverteilung ein oder mehrere Außenmaße im Bereich von 1 nm bis 100 nm haben.

Was ist geplant?

- Aufgrund der besonderen Eigenschaften von NM und den damit einhergehenden potentiellen Risiken wird die Notwendigkeit gesehen, NM unabhängig und angemessen zu bewerten.
- Im Registrierungsdossier soll daher kenntlich gemacht werden, wenn ein NM (mit)registriert wird (zusammen mit dem Bulk-Material).
- Durch eindeutige Benennungen und Messergebnisse soll klargestellt werden, welche Angaben sich auf das „makroskalige“ bzw. auf das "nanoskalige" Material beziehen.

Nanomaterialien unter REACH

Aktuelle Situation

- Benutzerhandbuch „Nanomaterials in IUCLID“ der ECHA: Kennzeichnungssystem, mit dessen Hilfe Registranten Testergebnisse eindeutig und nachvollziehbar bestimmten Erscheinungsformen eines Stoffes zuordnen können
- Überarbeitung der Leitfäden zu Informationsanforderungen, aktuell durch ECHA
- Anpassung der REACH - Anhänge: Vorschläge aus den Mitgliedsländern (einschl. De) zu den für **Nanomaterialien zusätzlich erforderlichen** Informationen sowie ein erster Entwurf der KOM (non-Paper); Anpassung nach 2018

Herausforderung / Bedarf

- Eindeutige Regelung über die Differenzierung zwischen Bulk- und unterschiedlichen Nanoformen, um das Gefährdungspotential eines NM einschätzen zu können
- Stärkere Ausarbeitung der physikalisch-chemischen Besonderheiten
- Anpassung von Testverfahren und analytischen Methoden
- Generierung von Expositionsdaten für NM aus Anwendungen

Anwendung 1: Textilien

Relevanz

- Textilien werden immer mehr Funktionen zuteil
- stetig steigende Anwendung von „Nanopartikeln“
- Freisetzung / Migration von Partikeln aus Textilien noch unzureichend untersucht
- Offene Fragen von Seiten der Verbraucher
→ offene Fragen der Risikobewertung

Regulation

- Kein Produktregister
- Keine Zulassungsverfahren notwendig
- Kein Labelling erforderlich



Geringer Informationsfluss von den Herstellern an den Verbraucher

Ausnahme **Nanosilber**: aufgrund der bioziden Wirkung fällt es unter die **neue Biozidverordnung** (EC) 528/2012 seit 01.09.2013

Textilien – Anwendungen

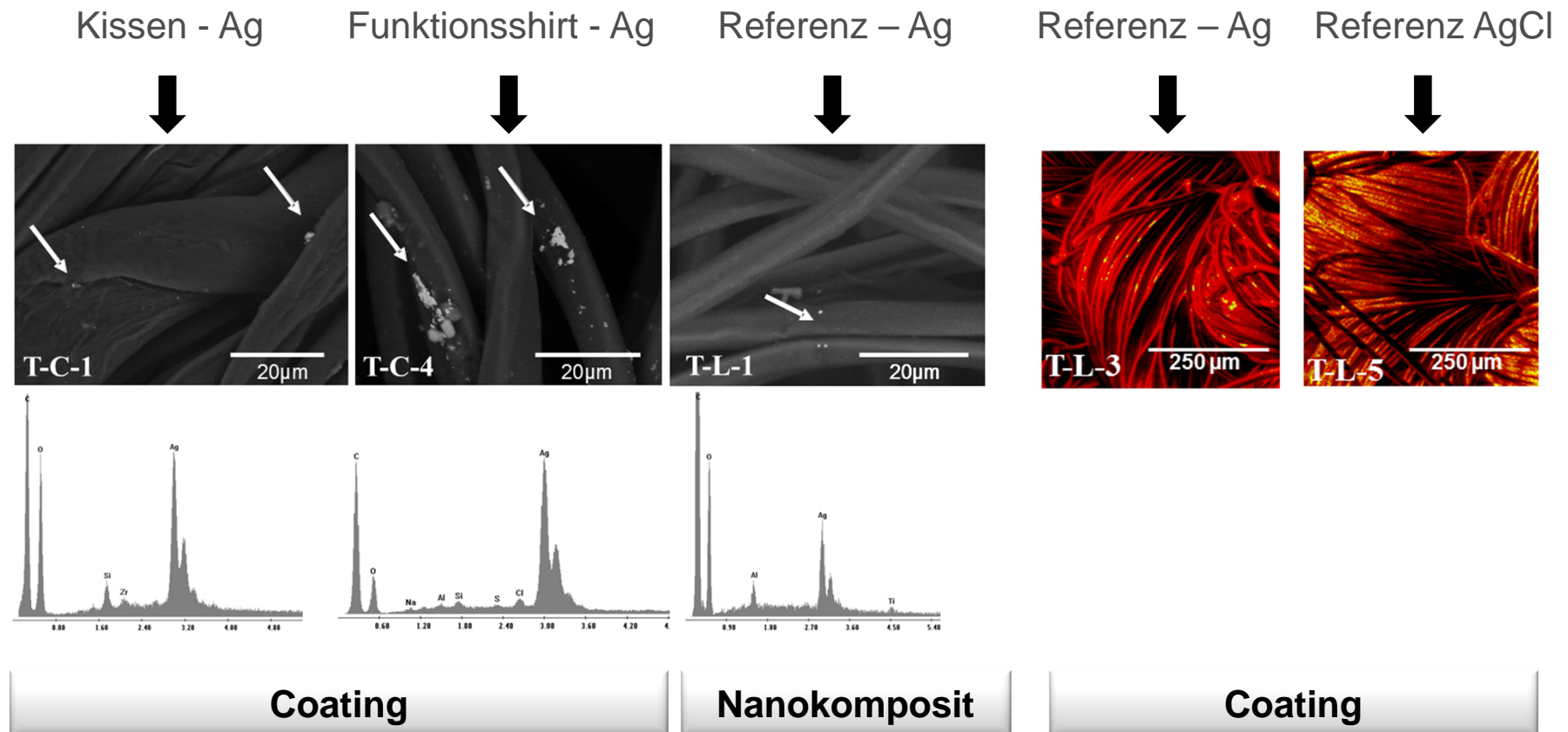
→ Nanofasern
→ Nanokomposit
→ Coating

Tabelle 1: Übersicht über die in der Forschung für textile Anwendungen verwendeten Nanomaterialien und die möglicherweise damit erreichbaren Funktionen (leicht abgewandelt aus²).

Eigenschaften von Nano-Textilien	Nanomaterial
elektrisch leitend/antistatisch	<ul style="list-style-type: none"> • „Carbon black“ • Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) • Cu • Polypyrrole • Polyaniline
erhöhte Strapazierfähigkeit	<ul style="list-style-type: none"> • Al₂O₃ • CNT • Polybutylacrylat • SiO₂ • ZnO
antibakteriell	<ul style="list-style-type: none"> • Ag • Chitosan • SiO₂ (als Matrix) • TiO₂ • ZnO
selbstreinigend/schmutz- und wasserabweisend	<ul style="list-style-type: none"> • CNT • Fluoroacrylat • SiO₂ (als Matrix) • TiO₂
feuchtigkeitabsorbierend	<ul style="list-style-type: none"> • TiO₂
verbesserte Färbbarkeit/ weniger Ausbleichen	<ul style="list-style-type: none"> • „Carbon black“ • Nanoporöse Hydrocarbon-Nitrogen-Beschichtung • SiO₂ (als Matrix)
UV-Schutz	<ul style="list-style-type: none"> • TiO₂ • ZnO
Feuerfestigkeit	<ul style="list-style-type: none"> • CNT • Boroxosiloxan • Montmorillonit (Nano-Ton) • Sb₃O₂
kontrollierte Abgabe von aktiven Wirkstoffen, Arzneimitteln oder Duftstoffen	<ul style="list-style-type: none"> • Montmorillonit (Nano-Ton) • SiO₂ (als Matrix)
Lumineszenz	<ul style="list-style-type: none"> • keine Information
wärmeleitend/isolierend	<ul style="list-style-type: none"> • CNT

Textilien – Experimentelle Untersuchungen

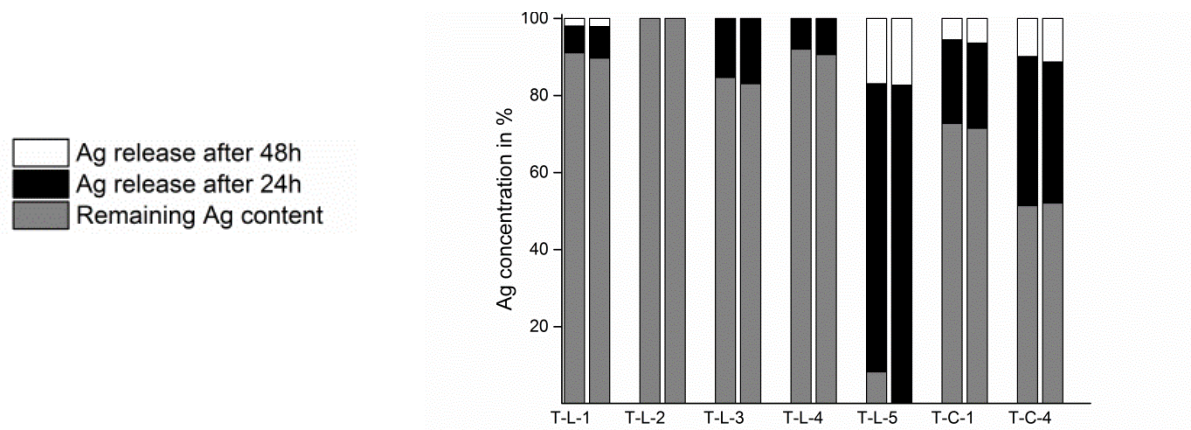
Charakterisierung der Fasern mit REM und ToF-SIMS



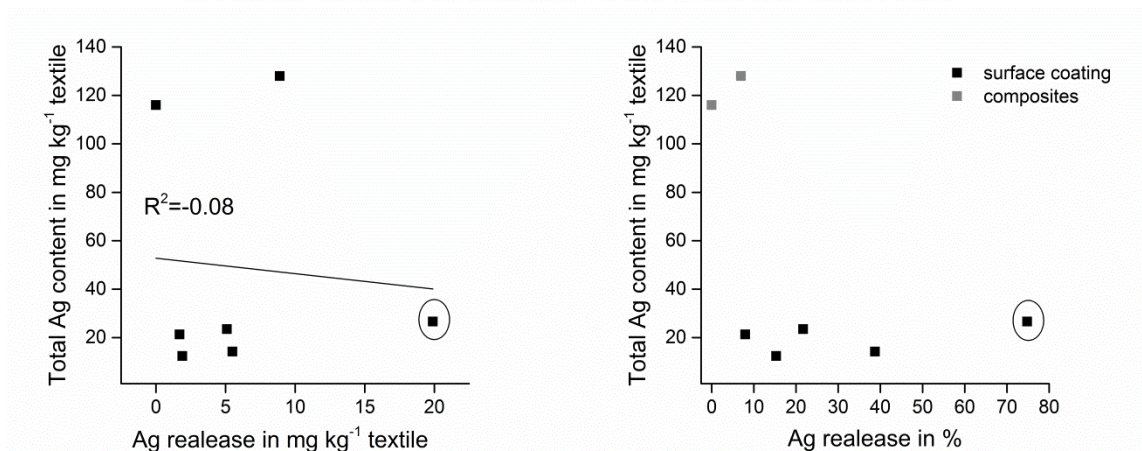
Wagener et al. 2016, *Environ. Sci. Technol.*, 2016, 50, 5927–5934

Textilien – Experimentelle Untersuchungen

Migrationsmessungen (Schweiß) von Silber aus Textilien mittels ICP-MS



Freisetzung von Silber nach 24 h und 48 h in künstlichen Schweiß

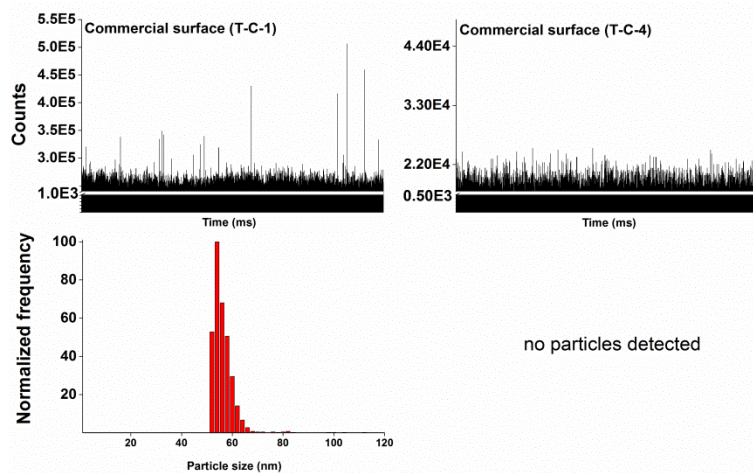


Silberfreisetzung als Funktion des Gesamtgehalts

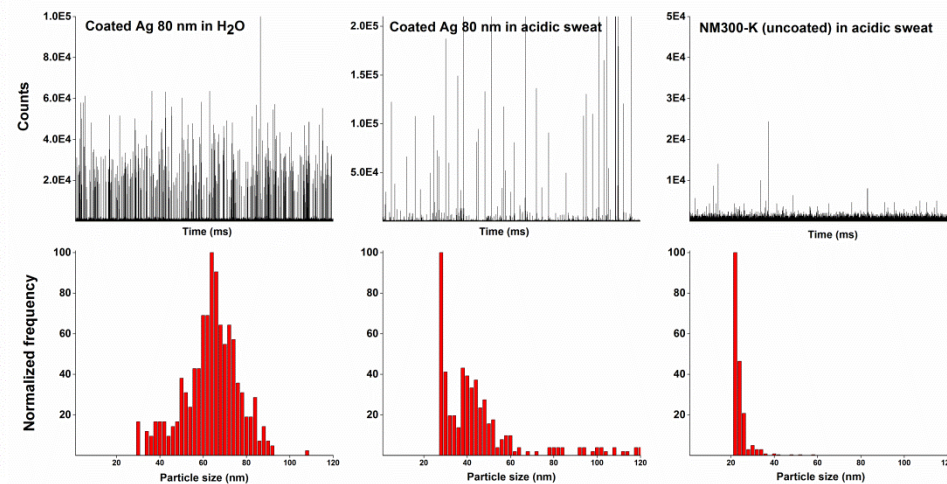
Wagener et al. 2016, *Environ. Sci. Technol.*, 2016, 50, 5927–5934

Textilien – Experimentelle Untersuchungen

Nachweis der partikulären Freisetzung von Silber mittels single particle ICP-MS



Partikelgrößenverteilung von Silber aus kommerziellen Textilien in Schweiß



Gecoatete und ungeoatete Silberpartikel in Wasser und Schweiß

Wagener et al. 2016, *Environ. Sci. Technol.*, 2016, 50, 5927–5934

Die Freisetzung von Silberpartikeln ist abhängig von der **Matrix und der Beschaffenheit der Partikel!**

Anwendung 2: Kosmetik

Relevanz

z.B....



Sonnencreme → UV-Schutz (Titandioxid, Zinkoxid)



Zahncreme → Abrieb / Peelingeffekt (Apatit)

Wimperntusche → Färbung (Carbon Black)

Regulation

Der Begriff „**Nanomaterial**“ ist erstmalig festgehalten

→ **Erste Gesetz**, das Nanomaterialien als eigenständige Stoffgruppe behandelt

EG-Kosmetik-Verordnung 1223/2009
Gültig seit 11. Juli 2013

Produkte, die Nanopartikel enthalten, müssen gekennzeichnet werden!!

Kosmetik - Analytik

Problem / Ziel: Bestimmung von Nanopartikelgehalten

- Kaum analytische Methoden für die aml. Überwachung verfügbar
- Keine Daten über Gehalte verfügbar (Marktscreening)

Um den regulatorischen Vorgaben, die durch die aktuelle Verordnung (EG) Nr. 1223/2009 über kosmetische Mittel vorliegen, nachzukommen, werden **matrixspezifische** analytische Methoden derzeit weiter entwickelt und validiert.



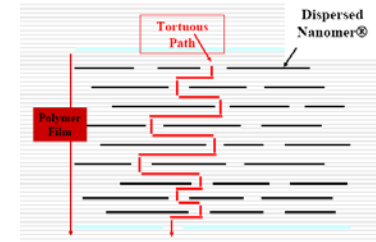
z.B. im EU-Projekt **NanoDefine**

→ Entwickelt Konzepte und technische Werkzeuge für die Klassifizierung der Materialien entsprechend der EU-Definition für Nanopartikel

Anwendung 3: Lebensmittelkontaktmaterialien

Relevanz

- Erhöhung der mechanischen Stabilität bei Reduktion der eingesetzten Materialmenge (ökonomische / ökologische Vorteile)
- Verbesserung von Barriereigenschaften (gasdichte Barrieren)
- ...



Regulation

- Artikel 3: Materialien und Gegenstände... sind nach **guter Herstellungspraxis** so herzustellen, dass sie ... keine B... Lebensmittel in Mengen abgeben, die geeignet sind,
 - die menschliche Gesundheit zu gefährden
 - eine Änderung der Zusammensetzung der Lebensmittel oder
 - eine Beeinträchtigung der organoleptischen Eigenschaften der

Verordnung 1935/2004 (EG)
Über Materialien und Gegenstände,
die dazu bestimmt sind mit
Lebensmitteln in Berührung zu kommen
Gültig seit 27. Oktober 2004

„Explizit“ werden Nanomaterialien zunehmend in
spezifischen Regelwerken unter der Dachregelung erfasst,
wie z.B. EU-Kunststoffverordnung Nr. 10/2011 sog.
“PIM (Plastics Implementation Measure).

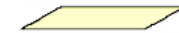
Anfor

Lebensmittelkontaktmaterialien - Nanoton

Verwendung von organisch modifiziertem Ton in nanoskaliger Form als Additiv bzw. Füllstoff in Polymeren



z. B. Bentonit, Montmorillonit



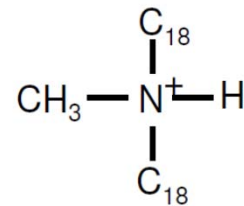
Einzelschicht 1 nm dick

Verwendete Polymere:

PET, PP, PE, PA

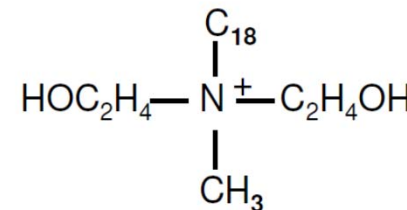
Interkalierungssalze:

häufig: quaternäre Ammoniumverbindungen



Cloisite 93A

Ternäres Ammoniumsalz,
aliphatisch



Cloisite 30B

Quaternäres Ammoniumsalz,
aliphatisch, unverzweigt



**Detergierende Wirkung
→ biozide Eigenschaft**

Lebensmittelkontaktmaterialien – Nanoton – Schritt 1

Migration

Die Migrationsuntersuchungen finden nach folgendem Schema statt:

Conditions		
Type	static	dynamic
Temperature	60 °C	25 °C
Sample uptake	2 h, 6 h, 24 h, 3 d, 10 d	

Food simulants	
Simulant	Food type
acetic acid 3 % in water (w/v)	acidic foods
Ethanol 50 % in water (v/v)	milk products
95 % ethanol in water (v/v)	fatty foods
water with pH 5.2	CO ₂ -saturated water

Migrationsbedingungen: Übersicht

- Aluminium + Magnesium als Kennionen für das Tonmineral
- „Head over Heels“-Methode Für die dynamische Migration, zur Simulierung einer mechanische Belastung
- Analytik mit ICP-MS und LC-MS/MS

Lebensmittelkontaktmaterialien – Migration von Nanoton – erste Ergebnisse

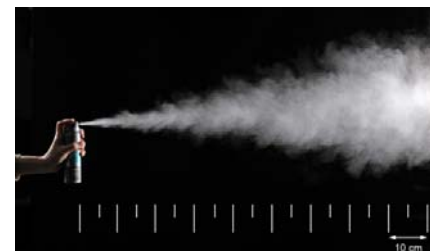
- **kein Übergang** des Tons ins wässrige Medium bei statischer oder dynamischer Migration
- Hinweise auf einen leichten Übergang (Pikogrammbereich) unter leicht sauren bzw. alkoholischen Bedingungen
- Langzeitkontakt nötig

- Ähnliches Bild bei den QAVs:
 - im Falle von Polyamid-Polymeren nach einer Langzeitlagerung kommt es sowohl im dynamischen, als auch im statischen Bereich zu Übergängen bei leicht sauren bzw. alkoholischen Simulanzlösungen

Nanomaterialien in verbrauchernahen Produkten: Co-Exposition

Einsatz von Nanomaterialien in
Gegenwart anderer Chemikalien

Bsp.: Sprays (Imprägniersprays)



Quelle: Hahn 2013

Dienen Nanomaterialien als Carrier für andere Stoffe wie z.B. Perfluoride?
→ Überprüfung des **Trojan Horse Effektes**



Verbleib von aerosolgetragenen Nanopartikeln:
der Einfluss von **oberflächenaktiven Substanzen** auf
Lungendeposition und respiratorische Effekte

<http://nanoaers.eu/>

Start: Oktober 2016, Transatlantisches Projekt, Koordination BfR

DANKE FÜR IHRE AUFMERKSAMKEIT!

Sandra Wagener

Bundesinstitut für Risikobewertung
Max-Dohrn-Str. 8-10; 10589 Berlin
Tel. 030 18412 4164
sandra.wagener@bfr.bund.de



Kosmetische
Mittel



Textilien



Lebensmittel-
verpackungen

Textilien – Fazit

- Silber wird freigesetzt
- Nachweis einer partikulären Freisetzung
- Stärkere Freisetzung bei gecoateten Textilien gegenüber Nanokompositen
- Bei Komposit überwiegend ionisches Silber
- Die Funktionalisierung bestimmt die Freisetzung
- Freisetzung von Silberpartikel ist abhängig von der Matrix und der Beschaffenheit der Partikel