

TEXTE

40/2010

Einsatz von Nanomaterialien als Alternative zu biozidhaltigen Anti-fouling-Anstrichen und deren Umweltauswirkungen

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Förderkennzeichen 363 01 174
UBA-FB 001301

Einsatz von Nanomaterialien als Alternative zu biozidhaltigen Antifouling-Anstrichen und deren Umweltauswirkungen

von

B. T. Watermann

D. Daehne

C. Fürle

LimnoMar - Labor für limnische / marine Forschung und vergleichende
Pathologie (Hamburg)

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

UMWELTBUNDESAMT

Diese Publikation ist ausschließlich als Download unter
<http://www.uba.de/uba-info-medien/3783.html> verfügbar.

Die in der Studie geäußerten Ansichten
und Meinungen müssen nicht mit denen des
Herausgebers übereinstimmen.

ISSN 1862-4804

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 14 06
06813 Dessau-Roßlau
Tel.: 0340/2103-0
Telefax: 0340/2103 2285
Email: info@umweltbundesamt.de
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>
<http://fuer-mensch-und-umwelt.de/>

Redaktion: Fachgebiet IV 1.2
Ingrid Nöh

Dessau-Roßlau, Juli 2010

1. Berichtsnummer UBA-FB 001301	2.	3.
4. Titel des Berichts Einsatz von Nanomaterialien als Alternative zu biozidhaltigen Antifouling-Anstrichen und deren Umweltauswirkungen		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Watermann, B.T., Daehne, D. & Fürle, C.	8. Abschlussdatum 29.05.2009	
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) LimnoMar, Labor für limnische/marine Forschung und vergleichende Pathologie, Ringstraße 92, 22145 Hamburg	9. Veröffentlichungsdatum Juli 2010	
	10. UFOPLAN-Nr.	
	11. Seitenzahl 110	
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt, Wörlitzer Platz 1, 06844 Dessau	12. Literaturangaben 116	
	13. Tabellen und Diagramme 10 + 4A	
	14. Abbildungen 8 + 3A	
15. Zusätzliche Angaben		
16. Zusammenfassung In der vorliegenden Recherche stellte sich heraus, dass für Antifoulingbeschichtungen eine Reihe von Nanomaterialien zum Einsatz kommt. Auf dem Sportbootmarkt konnten 22 nanotechnologische Antifoulingbeschichtungen und 3 Beschichtungen zur Verminderung des Reibungswiderstands gefunden werden (nach Aktualisierung der Recherche im Mai 2010 waren nur 14 Produkte auf dem Markt). Diese werden überwiegend auf dem deutschen, aber auch auf dem europäischen und internationalen Markt angeboten. Bei allen bisher auf dem Markt befindlichen Antifouling-Beschichtungen fehlt eine Spezifizierung der verwandten Nanomaterialien, z.B. in Technischen Merkblättern und den Sicherheitsdatenblättern. Hier wären zur Information des Endverbrauchers mehr Informationen wünschenswert. Bisher können „Nanoversiegelungen“ auf der Basis von „self assembled monolayers“ im Sportbootbereich nicht als Alternative zu den bisherigen biozidhaltigen Produkten angesehen werden. Zum einen gibt es wenige Untersuchungen über die Wirksamkeit, zum anderen liegen kaum Informationen über die Spezifizierung der enthaltenden Nanomaterialien vor und es werden Biozide eingesetzt, die nicht deklariert werden oder sogar gar nicht eingesetzt werden dürfen (z.B. Zinkoxid und Silber). Aufgrund dieser fehlenden Informationen kann ein ökotoxikologischer Vergleich von Antifouling-Anstrichen aus Nanomaterialien und herkömmlichen Materialien nicht erfolgen. Es ist zu erwarten, dass die nächste Generation von nanotechnologischen Antifoulingssystemen wesentlich effektiver und technologisch ausgereifter sein wird. Ebenso ist damit zu rechnen, dass es noch weiterer ökotoxikologischer Studien bedarf, um ihren Einfluss auf die Umwelt abzuschätzen.		
17. Schlagwörter Nanotechnologie, Sportboote, Schifffahrt, Unterwasseranstriche, Antifoulingprodukte,		
18. Preis	19.	20.

1. Report No. UBA-FB 001301	2.	3.
4. Report Title The use of nanomaterials as alternative to biocidal antifouling coatings and their environmental impact		
5. Autor(s), Family Name(s), First Name(s) Watermann, B.T., Daehne, D. & Fürle, C.	8. Report Date 29/05/2009	
6. Performing Organisation (Name, Address) LimnoMar, Laboratory for Aquatic Research and Comparative Pathology, Ringstraße 92, 22145 Hamburg	9. Publication Date July 2010	
	10. UFOPLAN-Ref. No.	
	11. No. of Pages 110	
	12. No. of Reference 116	
7. Funding Agency (Name, Address) Umweltbundesamt (Federal Environmental Agency) Wörlitzer Platz 1, 06844 Dessau	13. No. of Tables, Diagrams 10 + 4A	
	14. No. of Figures 8 + 3A	
15. Supplementary Notes		
16. Abstract This study revealed that a variety of nanomaterials are already in use for antifouling paint systems. On the market for leisure boats 22 antifouling products and 3 under water coatings to reduce the friction could be identified (after an update in Mai 2010 only 14 products could be identified). These products are available on the German, the European and the global market. For all antifouling systems and underwater coatings on the market, the specification of the used nanomaterials was not specified e.g. in the Technical Data Sheets or Safety and Health Data Sheets. A clear labelling for the consumer would be helpful and necessary Actually, nanotechnology based antifouling systems on the leisure boat market and on the professional market cannot be regarded as alternatives to antifouling systems which are not using nanotechnology This is partly due to the lacking evidence of efficacy , the fact that some products contain biocides without declaring them, some of them are even not allowed to be used as biocides in antifouling paints (e.g. zinc oxide and silver) and due to the lack of specified nanomaterials which make a risk assessment or ecotoxicological evaluation impossible. It can be expected that the next generation of nanotechnology based antifouling systems will be much more sophisticated and effective, despite of the lack of scientific sound data on their environmental impact.		
17. Keywords Nanotechnology, maritime industry, leisure boats, underwater coatings, antifouling systems		
18. Price	19.	20.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	7
1 Einleitung	14
1.1 Was bedeutet Nanotechnologie im Antifoulingbereich?	16
1.2 Die besonderen Eigenschaften von Partikeln < 100 nm	17
2 Nanotechnologie zur Herstellung von Unterwasser- und Antifoulingbeschichtungen	19
2.1 Nanostrukturierte Oberflächen	19
2.1.1 Die Bedeutung von Topographie und Rauigkeit für die Bewuchsentwicklung	20
2.1.2 Klebstoffe und Anheftungsstrategien	22
2.2 Hauptkomponenten von Antifoulingssystemen	25
2.2.1 Bindemittel	26
2.2.2 Additive	28
2.2.3 Biozide	29
3 Die aktuelle Marktsituation in Deutschland	30
3.1 Nanolacke/ Nanoversiegelungen (SAM)	30
3.2 Erodierende Antifoulingssysteme mit nanotechnologisch strukturiertem Bindemittel	31
3.3 Erodierende Antifoulingssysteme mit nanopartikulären Bioziden	31
3.4 Antifoulingssysteme mit nanopartikulären Additiven	31
3.5 Bisherige Erfahrungen zur Wirksamkeit von nanotechnologischen Antifoulingbeschichtungen auf dem Markt	32
4 Forschung und Entwicklung nanotechnologischer Antifoulingssysteme	33
5 Deutsche sowie internationale Patente und Marken-zeichen für nanotechnologische Antifoulingssysteme	35
6 Exposition und Einträge	35
6.1 Geschätzte weltweite Produktion	35
6.2 Schätzung der Einsatzmengen und Einträge durch Gebrauch	36
6.2.1 Sportboote	36
6.2.2 Professionelle Schifffahrt	38
6.3 Applikation	40
6.4 Entschichtung	40
7 Ökotoxikologische Bewertungskriterien von Nanomaterialien	41
7.1 Ökotoxikologische Aspekte der Verwendung von Nano- Antifoulingssystemen	43
7.2 Fullerene	44
7.2.1 CNTs	45
7.2.2 C ₆₀ - Körper	46
7.3 Siliziumdioxid	48
7.4 Titandioxid	49
7.5 Silber	51
7.6 Kupfer	53
7.7 Zink	56
8 Schlussfolgerungen	59
8.1 Ergebnisse Marktrecherche	59
8.2 Zusammenfassung der Eintragspfade in die Umwelt	60
8.3 Zusammenfassende Erkenntnisse zur Ökotoxikologie von Nanopartikeln im Antifoulingbereich	61

8.4 Stellen Nanopartikel und -materialien eine Alternative für biozidhaltige Antifoulings dar?	63
8.5 Ausblick.....	64
9 Literatur	67
10 Begriffsdefinitionen der Nanotechnologie nach BSI	77
11 Anhang	79

Zusammenfassung

In der vorliegenden Recherche stellte sich heraus, dass für Unterwasserbeschichtungen und insbesondere Antifoulingbeschichtungen bereits Nanomaterialien zum Einsatz kommen und nanotechnologische Produkte auf dem Markt angeboten werden. Auf dem Sportbootmarkt konnten 22 nanotechnologische Antifoulingbeschichtungen und drei Beschichtungen zur Verminderung des Reibungswiderstands gefunden werden (nach Aktualisierung der Marktrecherche im Mai 2010 waren nur noch 14 Produkte auf dem Markt). Diese werden überwiegend auf dem deutschen, aber auch auf dem europäischen und internationalen Markt angeboten.

Bei den Sportbootbeschichtungen dominieren so genannte Nanoversiegelungen, welche auf sich selbstorganisierenden monomolekularen oder multimolekularen Schichten (SAM, self-assembling monolayers) bestehen und überwiegend nanopartikuläres Siliziumdioxid als Grundsubstanz verwenden. Zudem enthalten einige Produkte nanopartikuläre Biozide wie z.B. Silber. Wenige Hersteller geben an, nanopartikuläres Silber einzusetzen, weisen dieses aber nicht als Biozid aus.

Für den Markt der Berufsschifffahrt konnten vier Antifoulingssysteme und ein Epoxid-Silikon-Hybrid-System aufgefunden werden. Alle Systeme werden international angeboten. Bei diesen Systemen kommen neben Nano-Acrylatkapseln als Bindemittel in Verbindung mit agglomerierten Bioziden nanopartikuläres Silber als Biozid sowie Zink-, Cer-, Silizium-, Titan- und Aluminiumoxide als Additive bzw. Füllstoffe zum Einsatz.

Auf dem Markt für Beschichtungsstoffhersteller wird auch nanopartikuläres Kupfer angeboten, es konnte aber noch kein Produkt mit diesem Biozid identifiziert werden.

Die Patentrecherche ergab, dass vor allem Patententwicklungen angemeldet wurden, die nanostrukturierte Oberflächen aus hydrophoben und/oder hydrophilen Oberflächen erzeugen wollen, oder solche, die nanopartikuläres Silber oder weitere Metalle in nanopartikulärer Form als Biozide einsetzen wollen. Einige Entwicklungen benutzen Nanokapseln als Bindemittel, an die Biozide gebunden werden sollen. Nur wenige Patente, wie z.B. eines zum Einsatz von nanopartikulärem Silber als Biozid, wurden in Marktprodukten umgesetzt.

Bei allen bisher auf dem Markt befindlichen Antifoulingbeschichtungen fehlt eine Spezifizierung der verwendeten Nanomaterialien in Technischen Merkblättern und den Sicherheitsdatenblättern. Hier wären zur Aufklärung des Endverbrauchers mehr Informationen wünschenswert. Dagegen werden Nanomaterialien als Einzelkomponenten zur Formulierung von Beschichtungen detailliert spezifiziert.

Bisher liegen nur wenige Untersuchungen zur Wirksamkeit der auf dem Sportbootmarkt vorhandenen nanotechnologischen Beschichtungen vor.

Über die Wirksamkeit der nanotechnologischen Produkte im professionellen Schifffahrtsbereich liegen ebenfalls noch keine fundierten Unterlagen vor. In der Regel kann davon ausgegangen werden, dass professionelle Produkte wesentlich intensiver auf ihre Wirksamkeit getestet werden als Sportbootprodukte, da in der Berufsschifffahrt Regressansprüche bei Wirkungslosigkeit möglich sind, in der Sportschifffahrt dagegen nicht.

Ob und wodurch Nanooversiegelungen sowie nanostrukturierte Oberflächen eine Bewuchsverhinderung ausüben können, ist wissenschaftlich noch nicht eindeutig geklärt und Gegenstand intensiver Forschung (s.a. www.ambio.org). Es ist in der nächsten Zukunft zu erwarten, dass auf der Basis zahlreicher Forschungsprojekte nanotechnologische Anti-foulingbeschichtungen auf den Markt kommen werden, die die Nanotechnologie in vielfältiger Weise nutzen werden.

Nach wie vor besteht ein sehr großer Mangel an ökotoxikologischen Arbeiten über die Auswirkungen von Nanomaterialien im Freiland. Dieses ist darauf zurück zu führen, dass es bisher keine geeigneten Analysemethoden für große Probenmengen von Nanomaterialien gibt. Bisher konnten kleinere Probenmengen nur in Verfahren analysiert werden, die für größere Probenmengen zu kostspielig sind. Dagegen findet zurzeit eine Fülle von experimentellen Untersuchungen zur Ökotoxikologie von Nanomaterialien statt, die sich in einer stark ansteigenden Anzahl von Publikationen widerspiegelt. Dennoch entspricht ein Großteil dieser Publikationen nicht den geforderten Standards (CEN, 2007) hinsichtlich der exakten Bestimmung der untersuchten Nanomaterialien und hinsichtlich ihrer ursprünglich und den in wässrigen Medien real vorliegenden Eigenschaften. Diese Probleme gehen beispielsweise über die Bestimmung einer nominalen und realen Konzentration eines Stoffes weit hinaus, da eine Fülle von zusätzlichen Parametern erfasst werden muss. Hierzu zählen:

- Partikelgröße, Zustandsform (kristallin, amorph etc.)
- Oberflächeneigenschaften und -spannung (Hydrophilie/Hydrophobie, Zeta-Potenzial)
- Oberfläche pro g
- Verunreinigungen (produktionsbedingt, lösungsmittelbedingt etc.)
- Beschichtungen der Nanopartikel
- Veränderungen der oben genannten Eigenschaften, insbesondere der Partikelgröße durch die Lösung in wässrigen Medien (Aggregation, Separation)
- Spezifisches Löslichkeitsverhalten der nanopartikulären Form eines bekannten Stoffes
- Anwesenheit von Liganden wie z.B. reaktive organische und anorganische Verbindungen (Schwebstoffe, Huminsäuren etc.)

- Einfluss der untersuchten Organismen auf die Nanomaterialien (Oberflächenabsorption, Ingestion, Metabolismus, Exkretion in veränderter Form etc.).

Bisher lassen sich zu der Ökotoxizität von Nanomaterialien im Unterwasser-/ Antifoulingbereich folgende Erkenntnisse formulieren:

- Die eingesetzten Metalle (Kupfer, Silber, Zink) werden in nanopartikulärer Form - wie auch andere Metalle - schneller/leichter ionisiert und Ionen freigesetzt als aus den agglomerierten Materialien. Ohne eine Freisetzung können sie nicht auf die Zielorganismen wirken. Das heißt, ihre Wirkung beruht bei gleichem Mengeneinsatz auf mehr ionisiertem Metall. Die aus nanopartikulärem Metall freigesetzten Ionen verhalten sich wie Metall-Ionen aus Mikro- oder Makropartikeln. Dieses scheint nach den vorliegenden wissenschaftlichen Untersuchungen bei Silber, Kupfer und Zink der Fall zu sein, wobei bei Zink zusätzliche Effekte beobachtet wurden, die noch nicht hinreichend erforscht sind. Falls dieses zu Recht angenommen werden kann, könnten bekannte ökotoxikologische Erkenntnisse über die Wirkung dieser Metalle bei ihrem Einsatz als Nanopartikel übertragen werden.
- Es gibt Hinweise darauf, dass die Toxizität von nanopartikulärem Silber und Kupfer nicht ausschließlich auf der Menge der freigesetzten Ionen beruht.
- Unklar bleibt bisher, inwieweit nur Metallionen oder auch nanopartikuläres Metall freigesetzt wird.
- Organische Nanopartikel wie z.B. Fullerene und Kohlenstoffnanoröhrchen zeigen ein breites Spektrum an ökotoxischen Effekten in Abhängigkeit vom untersuchten Organismus, Organ und Zelltyp sowie den Produktionsrückständen in diesen Materialien.
- Zusätzlich zu den bisher bekannten toxischen Effekten auf der zellulären bzw. molekularen Ebene wird in fast allen Untersuchungen von oxidativem Stress berichtet, den Nanopartikel wie Fullerene, Silber, Kupfer, Zink, Titandioxid und Siliziumdioxid bewirken können.

Auch wenn im Antifoulingbereich bei den Bioziden Kupfer und Silber in nanopartikulärer Form eingesetzt werden, liegen aber noch erhebliche Erkenntnislücken über ihr Verhalten in Süß- wie in Salzwässern vor. Unklar ist vor allem die Re-Agglomerationsfähigkeit der genannten Antifoulingbiozide, bzw. ihre Beständigkeit als Nanopartikel. Das Verhalten in der Umwelt von nanopartikulären Formen und agglomerierten Formen eines Elements oder einer Verbindung sind offensichtlich nicht identisch (Nowack & Bucheli, 2007; s.a. Kap. 5). Silber und Zinkoxid sind nicht als Wirkstoffe im EU-Altwerkstoffprogramm unter PT 21 notifiziert und dürfen daher nicht als solche in Produkten eingesetzt werden.

Zurzeit kann die erste Generation von Antifoulingsystemen auf nanotechnologischer Basis, insbesondere „Nanooversiegelungen“ auf der Basis von „self assembling monolayers“ im Sportbootbereich, nicht als Alternative zu den bisherigen biozidhaltigen Produkten angesehen werden. Zum einen gibt es wenige Untersuchungen über die Wirksamkeit, zum anderen liegen kaum Informationen über die Spezifizierung der enthaltenden Nanomaterialien vor. Aufgrund dieser fehlenden Informationen kann ein ökotoxikologischer Vergleich von Antifouling-Anstrichen aus Nanomaterialien und herkömmlichen Materialien nicht erfolgen.

Die in der professionellen Schifffahrt eingesetzten Nanomaterialien sind eindeutiger spezifiziert. Eine ökotoxikologische Abschätzung ist dennoch aufgrund unzureichender Datenlage derzeit nicht möglich.

Hinsichtlich zukünftiger Entwicklungen kann erwartet werden, dass in den nächsten Jahren zahlreiche weitere Antifoulingsysteme auf nanotechnologischer Basis auf den Markt kommen werden, die auf der Basis einer molekularen Oberflächenstrukturierung entwickelt wurden. Es ist davon auszugehen, dass diese wesentlich effektiver sein werden als die heutigen Marktprodukte. Es ist aber weiterhin offen, wieweit bis zu ihrer Markteinführung die ökotoxikologischen Risiken hinreichend untersucht wurden und abgeschätzt werden können. Es fehlt bisher die Verpflichtung, Produkte mit Nanopartikeln oder –materialien zu kennzeichnen oder eine Risikoabschätzung vor der Markteinführung vorzulegen, bzw. eine Risikoabschätzung für Produkte auf dem Markt nachzureichen. Diese sollten etabliert werden.

Abstract

This study revealed that a variety of nanomaterials are already in use for antifouling paint systems. On the market for leisure boats 22 antifouling products and three under water coatings to reduce the friction could be identified (in May 2010: 14 products). These products are available on the German, the European and the global market. For leisure boats so called “nano sealings” are the dominant product type. These consist of self assembling monolayers, in most cases with fumed silica as the chemical backbone. Only a few manufacturers indicate the use of nanoscale silver without labelling the product as biocidal. On the market for professional shipping four antifouling systems and one epoxy-silicone hybrid have been identified. All of these products are available on the global market. The used nanomaterials in these products comprise nano-acrylate capsules as binder in association with bulk inorganic and organic biocides. Nanoscale silver is used as a biocide. Zinc-, titan-, cerium-, silicon-, and aluminumoxides are used as additives or fillers. On the market of raw materials for paint manufacturers nanoscale copper is available, but no product could be identified containing this biocide.

The search for patents using nanotechnology for the development of antifouling systems revealed patents on nonbiocidal, nanostructured surfaces based on hydrophilic and/or hydrophobic surfaces. Some patents claim the invention of antifouling system with nanoscale biocides like silver and other metals. Others cover the use of Nano-capsules with incorporated or adhering biocides. Only a few patents are obviously realised in products on the market, having nanoscale silver as biocidal agent.

For all antifouling systems and underwater coatings on the market reviewed in this study, the specification of the used nanomaterials was not specified in the Technical Data Sheets or Safety and Health Data Sheets.

A clear labelling for the consumer would be helpful and necessary. Regarding the efficacy of fouling prevention of the first generation of nanotechnological antifouling systems on the market data are scarce, indicating a low or essentially no efficacy against marine fouling. The basic question why and how nanostructured surfaces can possess an antifouling efficacy is not yet scientifically elucidated and under sophisticated investigation (see www.ambio.org). Actually, the first generation of nanotechnology based antifouling systems, mainly composed of sealers created as self assembling monolayers, for the leisure boat market and on the professional market cannot be regarded as alternatives to antifouling systems which are not using nanotechnology. This is partly due to the lacking evidence of efficacy and due to the lack of specified nanomaterials which make a risk assessment or ecotoxicological evaluation impossible.

In contrast, raw materials offered for the paint manufacturer are precisely specified, and Technical Data Sheets are giving most of the information necessary to specify the nanomaterial.

There is an increasing body of literature dealing with experimental studies on the ecotoxicological aspects of nanomaterials. On the other hand investigations on the occurrence, fate, behaviour of nanomaterials in the aquatic environment are virtually absent due to a lack in appropriate analytical methods which can deal with large numbers of samples.

Nevertheless, the published experimental studies do not meet the standards and special requirements which nanomaterials exert. In several publications no data are given regarding the original size, surface charge, and surface area etc. of the materials investigated and the change of properties after introduction in aquatic systems. All data relevant for the evaluation of nanomaterials used in underwater coatings and antifouling systems have to determine the behaviour and fate in fresh- and saltwater. The requirements for scientific investigations are far more complicated than differences in nominal and real concentrations. They comprise:

- Size and configuration of particles
- Surface properties and surface energy (hydrophily, hydrophoby, Zeta-Potential)
- Surface per gram
- Contaminants due to production processes or by solvents
- Coated or uncoated nanomaterials
- Change of size and surface properties due to suspension in liquid media
- Specific solubility of the nanoscale form in relation to the bulk form
- Presence of ligands as e.g. reactive organic compound, humic acids, etc.
- Influence of the test organisms on the nanomaterials (e.g. adsorption, ingestion and metabolism, digestion of coatings and excretion of uncoated particles).

Regarding the knowledge of ecotoxicity of nanomaterials used in the field of underwater coatings and antifouling systems the following statements can be made:

- Metals like copper, silver and zinc used as nanoparticles release more easily ions compared to the bulk material. Without the release of ions they could not act as biocides on target organisms. The mode of action is based on less metal and an increased number of released ions. The ions deliberated from nanosized metals behave in the same way as ions deliberated from bulk metals. This may hold true for silver, copper and zinc, despite of the fact that some toxic effects cannot be associated with the number of released ions, which is not yet fully elucidated. If this

can be confirmed, the ecotoxicological data of the bulk form of these metals can be used for ions deliberated from nanosized metals.

- Nevertheless, there are indications in the literature that the nanosized form of metals like copper and silver can exert specific toxic effects.
- Organic nanomaterials like fullerenes and CNTs display a broad spectrum of ecotoxicological effects depending on the organism, organ and cell type with strong correlation to contaminants from the production process.
- There are indications that for nanomaterials no clear correlation exists between toxicity and bioaccumulation
- In addition to specific toxic effects on the cellular and molecular level, most publication describe oxidative stress which can induced by nanomaterials like fullerenes, silver, copper, zinc oxide, titanium dioxide and silicon dioxide.

Regarding future developments, it can be expected that in course of the next years several new antifouling systems based on nanotechnology will enter the market. They will be much more sophisticated and are likely to be quite more effective than the products on the market today. Nevertheless, it remains an open question, if their environmental impact will have been thoroughly investigated and their risks having been scientifically assessed at the same time. There is no obligation to label nanoparticles or nanomaterials in products or to present a premarket assessment for new nanotechnological products. There is no obligation to present an assessment of products in commerce. These instruments should be installed.

1 Einleitung

Die Nanotechnologie erobert seit Jahren immer mehr Märkte und Produkte und ist mittlerweile in vielfältiger Weise auch in Beschichtungen für die Sport- und professionelle Schifffahrt enthalten. Seit einigen Jahren werden auch für Unterwasserbeschichtungen Produkte auf Nanobasis entwickelt und mittlerweile auch auf dem Markt angeboten. Im Schiffsbau und in der Meerestechnik werden Nanotechnologien in Beschichtungssystemen sowohl im Überwasser- (Aufbauten, Decks, Segel etc.) als auch im Unterwasserbereich eingesetzt.

Die vorliegende Studie bezieht sich ausschließlich auf die Anwendung von Nanotechnologie für Beschichtungen im Unterwasserbereich. Hierzu zählen vor allem Antifoulingsysteme und Beschichtungen zur Verminderung des Reibungswiderstandes.

Antifoulingsysteme auf Schiffen bestehen zumeist aus Beschichtungen, die auf dem Rumpf aufgebracht werden und durch kontinuierliches Auswaschen von Bioziden die Bewuchsorganismen daran hindern sollen, sich am Rumpf anzusetzen. Bewuchsorganismen erhöhen den Reibungswiderstand und das Gewicht eines Schiffes. Sie tragen somit zu einem erhöhten Treibstoffverbrauch und dadurch zu erhöhten Betriebskosten bei. Einige der bisher überwiegend eingesetzten biozidhaltigen Antifoulingsysteme haben in der Vergangenheit weltweit Schäden in der Meeresumwelt verursacht, so dass bestimmte Biozide wie z.B. Organozinn-, DDT, Arsen- und Quecksilberverbindungen international verboten wurden.

Im Antifouling-Bereich eingesetzte Biozide unterliegen der Biozid-Richtlinie und damit seit dem 14.12.2003 einer Zulassungspflicht (www.baua.de). Sie sind zu der Produktart 21 zusammengefaßt. Für Wirkstoffe, die bereits vor dem 14.5.2000 auf dem Markt waren, gelten Übergangsfristen.

Die Biozid-Richtlinie sieht ein zweistufiges Verfahren vor:

- Zunächst werden die Wirkstoffe geprüft. Weisen sie keine unannehmbaren Gefahren für Mensch und Umwelt auf, werden sie in den Anhang I der Biozid-Richtlinie aufgenommen. Die Entscheidung wird auf EU-Ebene getroffen. Es entsteht eine Positiv-Liste von Wirkstoffen, und nur diese dürfen in Biozid-Produkten verwendet werden.
- Nach Aufnahme der Wirkstoffe müssen für die Produkte Zulassungen beantragt werden. Die Entscheidung wird in jedem Mitgliedstaat getroffen; es gilt aber das Prinzip der gegenseitigen Anerkennung von Zulassungen.

Derzeit werden Altwirkstoffe geprüft. Für die Produktart 21 waren bis zum 30.4.2006 die Unterlagen einzureichen. Erste Bewertungsberichte werden derzeit auf EU-Ebene diskutiert. Mit Entscheidungen über die Aufnahme der Wirkstoffe ist im Laufe des Jahres 2009 und 2010 zu rechnen. Nach Übergangsfristen müssen dann Produktzulassungsanträge gestellt werden.

Man kann also davon ausgehen, dass frühestens ab 2013 nur noch geprüfte biozidhaltige Antifouling-Produkte auf dem Markt sein werden.

Dabei ist zu beachten, dass bisher nicht zusätzliche Angaben zu nanopartikulären Formen der eingesetzten Stoffe dann angegeben werden müssen.

Umweltfreundlichere Varianten von Antifoulingssystemen bestehen in Antihaftbeschichtungen, vorwiegend aus Silikon, die ohne den Einsatz von Bioziden die Haftung der Bewuchsorganismen derartig verringern, dass sie bei Fahrt entfernt werden. Da diese Beschichtungen aber sehr weich und gegen mechanische Einwirkungen empfindlich sind, wird intensiv nach weiteren Varianten von umweltfreundlichen Antifoulingssystemen geforscht. Hierbei werden große Hoffnungen in die Nanotechnologie gesetzt (spectrosciences, 2007).

Vor dem Hintergrund des Klimawandels und steigender Treibstoffkosten fließen aktuell die Entwicklungslinien von Antifoulingbeschichtungen und widerstandssarmen Unterwasserbeschichtungen zusammen. Die neuen Anforderungen an die Unterwasserbeschichtungen sollen neben dem Korrosionsschutz möglichst zwei Aufgaben gleichzeitig erfüllen: Bewuchsverhinderung und Widerstandsminderung. So soll Treibstoff gespart und Emissionen verringert werden.

Auf dem deutschen Markt werden inzwischen über 20 Antifoulingprodukte und ca. zehn Unterwasserbeschichtungen auf nanotechnologischer Basis angeboten. Diese Beschichtungen werden überwiegend als umweltfreundliche, nicht biozide Produkte beworben, um einen immer größer werdenden Kundenkreis zu erreichen, der umweltbewusst Wassersport treiben will. Darüber hinaus werden Unterwasserbeschichtungen auf der Basis von Nanotechnologie als hochwirksam zur Verminderung des Reibungswiderstands ausgelobt. Dieses soll durch die Erzeugung einer sehr glatten Oberfläche bewirkt werden, an der die Bewuchsorganismen sich nicht anheften können. Außerdem soll das Boot durch Vermeidung turbulenter Strömungen schneller werden. Da in den Auslobungen besonders auf den umweltfreundlichen Charakter von Beschichtungen auf der Basis von Nanotechnologie hingewiesen wird, ist es vonnöten, diese Produkte genauer zu betrachten und zu prüfen, ob es sich wirklich um Alternativen zu bisher auf dem Markt befindlichen biozidhaltigen Antifoulingprodukten handelt.

Auf Basis einer Marktrecherche über die eingesetzten Nanomaterialien soll zunächst ein Überblick über die Eintragspfade und das Verhalten der Nanomaterialien in die Umwelt gegeben werden. Anschließend wird der Versuch einer ökotoxikologischen Einschätzung der Nanomaterialien vorgenommen bzw. dessen Erkenntnislücken aufgezeigt. Im Ergebnis erfolgt eine Einschätzung, inwieweit Nanomaterialien als Ersatz für biozidhaltige Antifouling-anstriche geeignet sind.

1.1 Was bedeutet Nanotechnologie im Antifoulingbereich?

Bisher gibt es in Deutschland, in der EU und weltweit keine anerkannte Definition von Nanowissenschaft, -technologie oder -produkten. Das deutsche Forschungsministerium gibt folgende kurze Definition für die Nanotechnologie: "Unter Nanotechnologie werden ...der Aufbau, die Analyse und die Anwendung von funktionalen Strukturen, Molekülen oder auch inneren und äußeren Grenzflächen verstanden, die sich im Größenmaßstab unterhalb von 100 nm bewegen. Gleichzeitig müssen diese Strukturen neue Funktionen oder Eigenschaften besitzen, die unmittelbar an die Größenskala gekoppelt sind und so in der Makrowelt nicht realisierbar wären." (http://www.bmbf.de/de/677_7097.php). Eine weitere Definition der Nanowissenschaft und der Nanotechnologie lieferte die „Royal Society and the Royal Academy of Engineering“: „Nanowissenschaft ist das Studium von Phänomenen und die Manipulation von Materialien auf der atomaren, molekularen sowie makromolekularen Ebene, auf der sich deren Eigenschaften signifikant von denen größerer Einheiten unterscheiden. Nanotechnologie ist der Entwurf, die Charakterisierung, Produktion und Anwendung von Strukturen, Vorrichtungen und Systemen unter der Kontrolle der Größe und Form im Nanometerbereich“.

Im Hinblick auf Beschichtungssysteme kommt es zum Einen auf die besonderen Eigenschaften von Materialien im Übergang von Atomen zu soliden Strukturen und zum Anderen auf die Kontrolle der atomaren und molekularen Strukturen an, welche weitaus kleiner als 1 nm aber auch größer als 100 oder 1000 nm sein können, an. Wird z.B. eine monomolekulare Beschichtung mit Hilfe von sich selbstorganisierenden Polymeren erzeugt, besitzt diese eine Schichtdicke von wenigen Nanometern, kann sich aber über mehrere Meter erstrecken.

Daher greift es zu kurz, die Definition der Nanowissenschaft und -technologie nur an bestimmte Größen zu koppeln. Entscheidender ist die Kontrolle und Erzeugung spezifischer atomarer und molekularer Organisationen (Schmid, 2008). In der Beschichtungstechnik wird vor allem die Fähigkeit zur Selbstorganisation von Molekülen genutzt. Das so genannte „Bottom up“ Verfahren, in dem Moleküle sich selbst zu ein- oder mehrlagigen Schichten organisieren, ist der neuartige nanotechnologische Ansatz (Seeman & Belcher, 2002). Seitdem bekannt ist, wie in der Natur der Übergang von einzelnen Atomen/Molekülen zu

komplexeren Aggregationszuständen durch Selbstorganisation stattfindet (DNA, Eiskristall, Viren etc.), wird versucht, dieses technisch zu nutzen (Förster & Konrad, 2003). Der große Vorteil dieses Konstruktionsprinzips liegt darin begründet, dass sich die Moleküle auf Grund von struktureller Kompatibilität „erkennen“ können und mithilfe komplementärer Kräfte wie elektrostatischer Wechselwirkung, van der Waals-Kräften, hydrophiler/hydrophober Wechselwirkungen etc. selbst organisieren bzw. strukturieren (Eickenbusch et al. 2003). Fast alle Antifoulingbeschichtungen der im Folgenden aufgelisteten „Nanoversiegelungen“ machen sich dieses Prinzip zu Nutze. Zu weiteren Definitionen, Charakterisierung und Herstellungsverfahren von Nanopartikeln liegen umfangreiche Arbeiten vor, auf die hier nur verwiesen werden kann (BSI 2005 und 2007; SCENIHR 2005; Borm et al 2006). Wichtig ist aber festzustellen, dass es bis heute noch keine Normung nanopartikulärer Substanzen gibt, obwohl sich seit 2005 Arbeitsgruppen der OECD, ISO und CEN mit nanotechnologischen Themen befassen (Reiners, 2008).

1.2 Die besonderen Eigenschaften von Partikeln < 100 nm

Ein grundlegender Mechanismus der Eigenschaftsveränderung von Stoffen in nanopartikulärer Größe im Bereich von 1 bis 100 nm ist die sprunghafte Vergrößerung der Oberfläche (Abb. 1), die mit völlig anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften im Vergleich zur agglomerierten Form einhergeht. Insbesondere ist mit der Vergrößerung der Oberfläche eine größere Reaktivität mit dem umgebenden Medium (Wasser/Luft/Substrat) gegeben. Dieses ist bei Metallen wichtig, welche als Biozide im Antifoulingbereich eingesetzt werden und in nanopartikulärer Form je eingesetzter Menge zu wesentlich größeren Anteilen Ionen freisetzen als die agglomerierte Form.

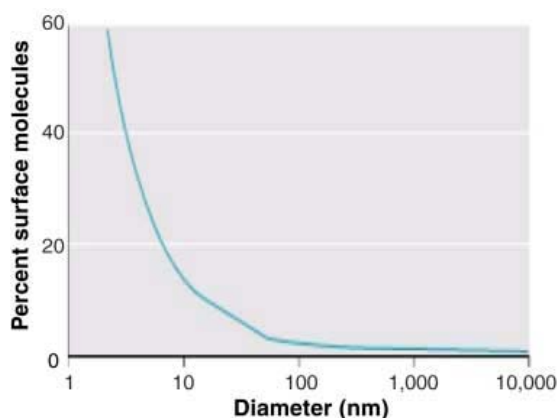


Abb. 1: Bei abnehmender Partikelgröße steigt < 100 nm die Oberfläche der Moleküle exponentiell an (Oberdörster et al. 2007).

So besitzt beispielsweise ein Nanopartikel wie Zinkoxid mit einem Radius von 2,5 nm und einer Dichte von 5 g/cm^3 eine Oberfläche von $240 \text{ m}^2/\text{g}$. Dies bedeutet, dass sich etwa 20% der Atome dieses Partikels an seiner Oberfläche befinden. In den seltensten Fällen bleibt aber solch ein Partikel separiert von anderen, sondern auf Grund der starken Anziehungskräfte an der Oberfläche agglomeriert es mit anderen oder adsorbiert andere Moleküle (Borm et al 2006). Da hiermit häufig die besonderen Eigenschaften von Nanopartikeln verloren gehen, werden in technischen Produktionsprozessen Additive zugesetzt, die eine Reagglomeration der Nanopartikel verhindern sollen.

Verbindungen wie Titandioxid (Weißpigment, Lebensmittelzusatz, UV-Schutz), oder Siliziumdioxid (Füllstoff), die normalerweise aggregiert vorkommen, zeigen in nanopartikulärer Form eine enorme Zunahme der Reaktivität, der Wasserlöslichkeit und damit auch der Toxizität. Die Abbildungen 1 und 2 sollen diesen Anstieg der reaktiven Oberfläche deutlich machen und zeigen, dass Nanopartikel sich in einer Größenordnung von Viren bewegen und so „Membranfenster“ von Darmauskleidungen, Lungenalveolen oder sogar Zell- und Kernmembranen passieren können (Garnett und Kallinteri 2006). Die Relation der Größe von zellulären Strukturen im Vergleich zu Nanopartikeln mit hoher Reaktivität verdeutlicht das Potenzial dieser Substanzen als effektive Biozide. Gleichzeitig besteht die Gefahr, dass ihre gewünschte toxische Wirkung eine Fülle von Nebenwirkungen in Nicht-Zielorganen und Nicht-Zielorganismen auslösen kann.

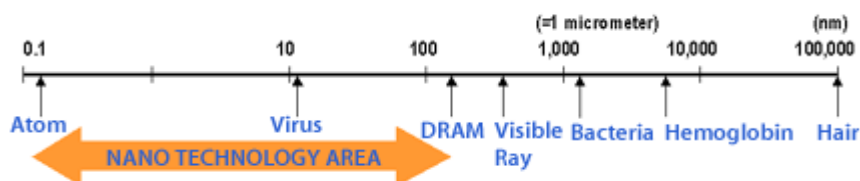


Abb. 2: Größe von Nanomaterialien im Verhältnis zu Viren, Bakterien und Zellen, Membranfenster besitzen eine Größe von ca. 100 nm. (Quelle: OilFresh)

Abbildung 2 zeigt, dass sich Nanopartikel unter 100 nm unterhalb der Größenordnung von Bakterien und fast aller Bewuchsorganismen befinden, welche Größen von 5000 - 500.000 nm erreichen können (s.a. Kap. 2).

2 Nanotechnologie zur Herstellung von Unterwasser- und Antifoulingbeschichtungen

Unterwasserbeschichtungen bestehen überwiegend aus einer wasserundurchlässigen Beschichtung (Korrosionsschutz, Osmoseschutz, Schutz vor mechanischen Beschädigungen) und einer Bewuchs hemmenden Beschichtung als Endanstrich. Wie oben erwähnt, stehen insbesondere die Bewuchs hemmenden, biozidhaltigen Antifoulingssysteme seit einigen Jahren im Zentrum von Diskussionen, gesetzlichen Regulierungen und einer intensiven Abschätzung ihres humantoxischen und ökotoxischen Potenzials. Dieses ist vor allem darin begründet, dass sie ihre Bewuchs hemmende Wirkung über die permanente Abgabe von Bioziden entfalten, die nicht nur die Organismen treffen, die sich am Schiffsrumpf ansetzen wollen, sondern auch eine Fernwirkung und Biomagnifikation/ Bioakkumulation in der aquatischen Biosphäre verursachen können. Als Reaktion auf die Umweltproblematik biozidhaltiger Antifoulingssysteme wurden biozidfreie Antihafbeschichtungen, vorwiegend auf Silikonbasis, auf den Markt gebracht. Diese können aber bisher nur mit Erfolg auf Schiffen eingesetzt werden, die eine Durchschnittsgeschwindigkeit von mehr als 15 Knoten und ein hohes Aktivitätspotenzial besitzen, also überwiegend in Fahrt sind. Zudem entwickelt sich auf den bisherigen Silikonbeschichtungen ein Biofilm aus Bakterien und Mikroalgen, welcher den Reibungswiderstand erhöht. Dieses ist in Zeiten erhöhter Sensibilität für Treibstoffkosten und Emissionsminderungen nicht erwünscht. Gleichzeitig sind Silikonbeschichtungen weich und können durch mechanischen Einfluss leicht abgerieben werden. Hierdurch kommt es zu unerwünschten Einträgen von Silikonen in die Gewässer. Zudem enthalten fast alle Antihafbeschichtungen auf Silikonbasis ausschwitzende Silikonöle, die während des bestimmungsgemäßen Betriebs in das umgebende Wasser abgegeben werden. Silikone sind nicht abbaubar und reichern sich in der Umwelt an. Daher können Silikonbeschichtungen nicht uneingeschränkt als umweltfreundliche Alternative zu biozidhaltigen Antifoulingssystemen gelten (Nendza, 2005). Auf dieser Ausgangslage werden zurzeit große Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen unternommen, Beschichtungen auf der Basis von Nanotechnologie zu entwickeln, die eine effektive und zugleich umweltfreundliche Alternative darstellen könnten (Rosenhahn et al. 2008).

2.1 Nanostrukturierte Oberflächen

Der bisher dominierende Ansatz in der Entwicklung nanotechnologischer Beschichtungen im Antifoulingbereich besteht in der Herstellung von so genannten nanostrukturierten Oberflächen. Dieses ist die erste Generation von nanotechnologischen Antifoulingssystemen. Wie in der Einleitung erwähnt, werden die meisten derzeit auf dem Markt befindlichen Antifoulingprodukte mit der Angabe ausgelobt, dass eine sehr glatte Oberfläche erzeugt wird, an der

sich die Bewuchsorganismen nicht anhaften können. Es wird postuliert, dass sich eine selbst organisierende ein- oder mehrere Moleküle starke Schicht bildet, die vollkommen homogene, hydrophobe Eigenschaften besitzen soll. Die erste Generation von nanotechnologischen Antifoulingssystemen basiert daher auf der Vorstellung einer möglichst homogenen, glatten Beschichtung, die mithilfe nanotechnologischer Methoden erzeugt wird.

Ein Hintergrund dieser von vielen Herstellern angeführten Auslobung ist die Vorstellung, dass eine besonders glatte Oberfläche von Organismen nicht besiedelt werden kann. Diese Hypothese wird besonders durch Untersuchungen auf „glatten“ Silikonen genährt. Doch ist bekannt, dass auch „glatte“ Glasflächen sehr schnell und stark bewachsen werden, so dass sie sogar als Kontrollflächen bei Antifouling- Wirksamkeitstest eingesetzt werden können (Watermann et al. 2007). Hieraus wird deutlich, dass „Glätte“ allein kein entscheidendes Wirksamkeitsmerkmal für Antifoulingssysteme sein kann.

2.1.1 Die Bedeutung von Topographie und Rauigkeit für die Bewuchsentwicklung

Aus der wissenschaftlichen Literatur ist bekannt, dass eine bestimmte Oberflächenrauigkeit einen Bewuchs abweisenden Effekt ausübt. So wurden z.B. Versuche mit Oberflächen unterschiedlicher Rauigkeit im Mikrometerbereich durchgeführt und festgestellt, dass bestimmte mikrorau Topographien eine bessere Antifoulingeneigenschaft besitzen als glatte Vergleichsoberflächen (Schumacher et al. 2007). Hieraus wird deutlich, dass der wissenschaftliche Streit um die ideale Oberflächeneigenschaft zur optimalen Bewuchsverhinderung noch nicht beendet und sehr widersprüchlich ist (Schmidt et al. 2003).

Theoretisch besteht die Möglichkeit, eine bestimmte Oberflächenrauigkeit dadurch herzustellen, dass beispielsweise Vorsprünge von bis zu 100 nm aus einer Oberfläche herausragen. So ist es z.B. möglich, Abdrücke von einer nanostrukturierten Aluminiummatrix ziehen zu lassen. Dieses ist z.B. für Polymethylmethacrylat, einem häufig in Antifouling-systemen verwendeten Bindemittel, möglich (Abb. 3). Ebenso kann eine Oberfläche durch Phasentrennung bei der Aushärtung so strukturiert werden, dass ein homogener oder heterogener Film von Nanopartikeln an der Oberfläche vorhanden ist. Heterogen bedeutet in diesem Fall, dass hydrophile Mikroareale sowie hydrophobe Mikroareale präsentiert werden. Hydrophile Areale können z.B. durch den Einbau von Polyethylenglykol (PEG), hydrophobe Areale z.B. durch den Einbau von stark verzweigten, perfluorierten Verbindungen erzeugt werden (Krishnan et al. 2008).

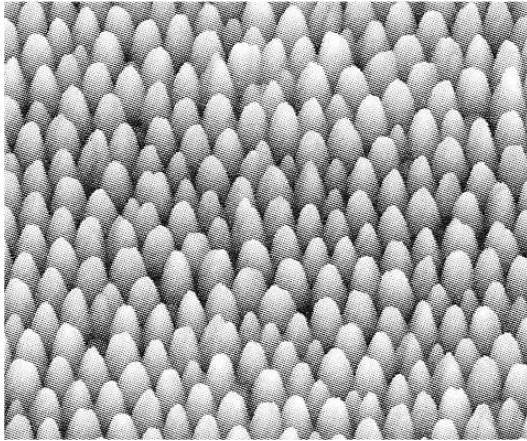


Abb. 3: Polymethylmethacrylat-Oberfläche mit Poren von ca. 50 nm und Zapfen von ca. 100 nm Höhe (Schmid, 2008).

Bei der Herstellung nanostrukturierter Oberflächen für Antifoulingssysteme sind die biologischen Bedingungen von Bewuchsprozessen zu berücksichtigen. Ein entscheidendes Problem sind hierbei die extremen Größenunterschiede der wichtigsten Ansiedlungsstadien von Bewuchsorganismen, welches bedingt, dass die „optimale“ topographische Rauigkeit für jede Bewuchsgruppe unterschiedlich ist. Zudem spielen weitere physikochemische Parameter wie Benetzbarkeit, freie Oberflächenenergie, Oberflächenladung und Flexibilität eine große Rolle, welche für die Bewuchsorganismen eine anziehende oder abstoßende Rolle spielen können (Tabelle 1).

Die Auflistung in Tabelle 1 verdeutlicht, dass die Bewuchsorganismen bzw. ihre Ansiedlungsstadien wesentlich größer sind als 100 nm und darüber hinaus große Variabilität aufweisen. Daher ist es auf den ersten Blick mehr als fraglich, ob und wie eine nanostrukturierte Oberfläche mit einer Rauigkeit von z.B. 100 nm einen Bewuchs abweisenden Effekt für alle Bewuchsorganismen ausüben kann. Auf der anderen Seite sind die Organe, mit denen Larven eine Oberfläche vor der Anheftung auf ihre Eignung zur Verankerung/Verklebung prüfen können, wesentlich kleiner. Doch abgesehen von den Anheftungsorganellen von Bakterien besitzen die sensorischen Organe vielzelliger Bewuchsorganismen wie Tentakeln, Antennen, Dornen oder Flagellen immer noch Durchmesser, die an der Obergrenze der Skala von 100 Nanometern liegen.

Tab. 1: Größenordnungen von Bewuchsorganismen und ihren Larven-/Ansiedlungsstadien sowie die bevorzugte Oberflächeneigenschaft hinsichtlich der Benetzbarkeit

Organismen	Bevorzugte Oberflächeneigenschaft hinsichtlich der Benetzbarkeit	Larven-, Sporengroße [nm]	Durchmesser sensorische, Anheftungs- Organe/Organellen [nm]
Bakterien	hydrophob/ hydrophil	250 – 1.000	Fimbrien/Pili 10
Diatomeen	hydrophob	5.000 – 20.000	„Röhren/Dornen“ 100 – 500
Bryozoen	hydrophob	5.000 – 8.000	Tentakel 100
Makro-Algen	hydrophil/ hydrophob	5.000 – 7.000	Flagellen 50 – 80
Larven von Röhrenwürmern	hydrophil	200.000 – 300.000	Tentakel 250 – 800
Seepocken	hydrophil	250.000 – 500.000	Antennen 5.000 – 8.000
Muscheln	hydrophil	50.000 – 80.000	Veliger-Fuß 5.000 – 6.000

(Quellen: Paul & Jeffrey, 1985; Hadfield, 1998; Callow et al. 2000, Callow & Callow 2002; Phang et al. 2006; Schumacher, 2007)

2.1.2 Klebstoffe und Anheftungsstrategien

Dagegen werden die klebstoffhaltigen Sekrete, die der Anheftung dienen, von vielen Organismen als Polymerstränge gebildet, deren Durchmesser zwischen 1 und 100 nm liegen. Große Forschungsvorhaben wie das EU-Projekt AMBIO (s.a. Kap. 3.2) haben sich zum Ziel gesetzt, grundlegende Erkenntnisse auf der Ebene des ersten Kontakts eines Larvalstadiums und der Sezernierung vorläufiger oder dauerhafter Klebstoffe zu gewinnen. Denn diese Prozesse, die sich an der Grenzfläche zwischen sensorischem Organ der Larvenstadien und der Oberfläche des Substrats abspielen, wurden bisher nur sehr wenig erforscht (Aldred & Clare, 2008; Phang et al. 2008; Rosenhahn et al. 2008).

Wie kompliziert die Bedingungen bei der Anheftung von Organismen sind, soll ein Beispiel deutlich machen:

Die Anheftung der Siedlungsstadien erfolgt mithilfe eines speziellen Klebstoffs, der von den Larven oder Sporen ausgeschieden wird. Vereinfacht dargestellt, ist die Oberfläche sehr glatt und hydrophil, gelingt es dem Ansiedlungsstadium sehr engen Kontakt mit dem Substrat zu erreichen, so dass der Klebstoff sich gut ausbreiten und über eine große Fläche verteilen kann. Ist die Oberfläche aber so rau wie in Abbildung 3 dargestellt und hydrophil, so kann der Klebstoff der sich anheftenden Organismen in die Poren fließen und ebenfalls eine sehr feste Verbindung mit der Oberfläche eingehen.

Lange hat in der Wissenschaft die Vorstellung geherrscht, dass dieses Problem durch den Einsatz von glatten, hydrophoben Oberflächen, z.B. in Form von Silikonbeschichtungen zu lösen wäre. Es wurde postuliert, dass der Klebstoff nicht so nah an die Oberfläche gelangen und sich nicht ausbreiten könne, sondern „abperlen“ würde. Es zeigte sich aber, dass bestimmte Organismen wie z.B. Moostierchen sich auch unter diesen Bedingungen sehr gut ansiedeln können. Die neueste Generation von biozidfreien Antifoulingbeschichtungen versucht daher Oberflächen zu strukturieren, die sowohl hydrophile wie hydrophobe Mikroareale aufweisen sowie glatt oder rau sind (s.a. Krishnan et al. 2008).

Von vielen Herstellern nanotechnologischer Antifoulingssysteme wird angeführt, dass ihre Beschichtung eine Mikrorauigkeit in Anlehnung an die Lotusblattstruktur aufweist (s.a. Abb. 4), welche an der Grenzfläche Luft/Wasser/Substrat ein Abperlen der Wassertropfen und anhängender Partikel erleichtert und als Antifouling auch Bewuchs abweisen soll. Permanent eingetauchte Oberflächen wie Antifoulingssysteme befinden sich aber an einer Wasser/Substrat-Grenzfläche und sind mit Bewuchsorganismen konfrontiert, die sich nicht nur adsorptiv anheften, sondern sich aktiv durch die Sezernierung von Klebstoffen mit der Oberfläche verankern.

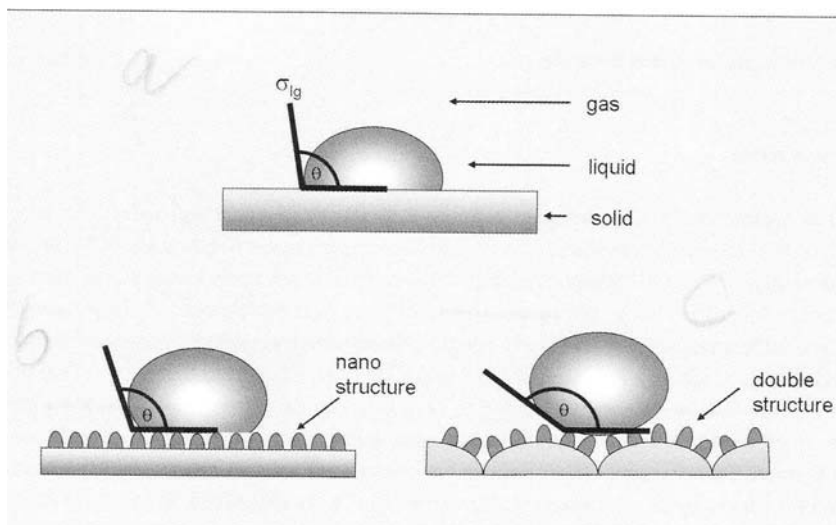


Abb. 4: Technisch hergestellte nanostrukturierte Oberfläche in Anlehnung an das Lotusblatt zur Erzeugung eines großen Kontaktwinkels, welcher den Kontakt des Wassertropfens mit dem Substrat minimiert (Schmid, 2008).

Daher ist der immer wieder in Auslobungen von nanotechnologischen Antifoulingssystemen zu findende Hinweis auf eine „Lotusblatt“-Oberflächenstruktur nicht korrekt, und verleitete viele Hersteller zum schematischen Übertragen von den Verhältnissen an Fassaden und sanitären Oberflächen auf die Bewuchsbedingungen in natürlichen Gewässern. Die ebenso häufig verwendete Auslobung von Produkten in Anlehnung an die Haifischhaut sind ebenfalls nur bedingt korrekt, da die Haifischhaut mit speziellen Schuppen besetzt ist, die sich durch

die ständigen Bewegungen der Haie gegenseitig abreinigen, aber nicht allein durch die Rauigkeit Bewuchs abweisend ist. Dennoch wird auch für viele nanotechnologisch hergestellte Beschichtungen die Parallele zur „Haihaut“ gezogen (s.a. Abb. 5).

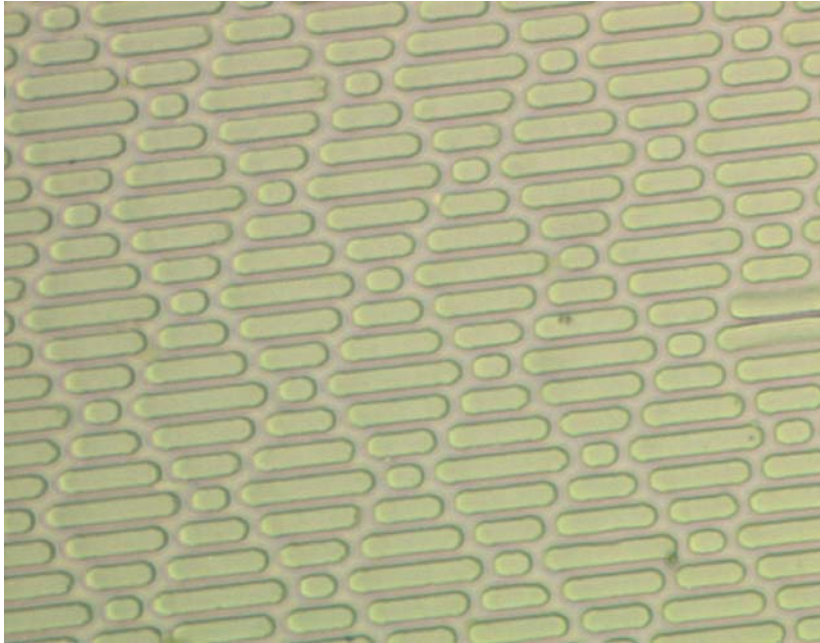


Abb. 5: „Sharkskin“ Nanotechnologisch strukturiertes Silikon mit unregelmäßiger, aber sich regelmäßig wiederholender Topographie. Die Länge einer Raute entspricht ca. 25 μm , die Höhe der Balken kann zwischen 1 und 3 μm liegen (Schumacher et al. 2007).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es der Wissenschaft bis jetzt nicht gelungen ist, die „ideale“ Oberflächenstruktur zu identifizieren, die alle Bewuchsorganismen gleichermaßen davon abhält sich anzusiedeln. So können sich Algensporen von 6 μm Durchmesser in einer Oberfläche mit Riefen von 7-10 μm festsetzen, welche gleichzeitig für Seepockenlarven ein schwierig zu besiedelndes Terrain ist. Ebenso können nicht rein hydrophile oder rein hydrophobe Oberflächen hergestellt werden, da - wie erwähnt - einige Organismen entweder die eine oder die andere Oberflächeneigenschaft bevorzugen oder sogar in der Lage sind, sich auf beide einzustellen (s.a. Tabelle 1 und Krishnan et al. 2008). Daher gibt es bisher nicht das ideale Bindemittel oder dessen ideale Oberflächenstruktur. Angesichts von ca. 5000 verschiedenen potenziellen Bewuchsorganismen – Bakterien nicht eingerechnet – wird es diese wahrscheinlich auch nicht geben.

Dass dennoch zahlreiche nanotechnologische Antifoulingssysteme der ersten Generation besonders mit der Auslobung einer besonders glatten Oberfläche auf den Markt gebracht werden, zeigt, dass sich deren Hersteller nicht exakt mit den Grundlagen der Bewuchsentstehung auseinandergesetzt haben. Häufig wurde der „nanotechnologische Ansatz“ schematisch von einer Anwendung im Anti-Graffiti-Bereich auf den Bewuchsbereich

übertragen. Aus der Auflistung der Hersteller, die bisher nanotechnologische Antifoulingprodukte auf den Markt gebracht haben (s.a. Annex A) wird deutlich, dass die im Antifoulingbereich etablierten Firmen bisher sehr zurückhaltend mit nanotechnologischen Produkten sind. Es fehlen fast alle etablierten und großen Beschichtungsstoffhersteller für den Sportbootbereich.

2.2 Hauptkomponenten von Antifoulingssystemen

Wie oben erwähnt, besteht die Mehrzahl der bisherigen Antifoulingbeschichtungen aus einem erodierenden/selbstpolierenden Beschichtungsstoff, welcher kontinuierlich Biozide an die Oberfläche abgibt. Neben biozidhaltigen Antifoulingbeschichtungen werden auf dem Markt auch biozidfreie, nicht-erodierende Systeme zur Bewuchsverhinderung angeboten, welche aber einen wesentlich geringen Marktanteil besitzen. Hierzu zählen beispielsweise Beschichtungssysteme wie Silikone, Epoxid/ Silikonhybride und Teflon (Watermann et al. 2007).

Biozidhaltige wie nicht biozidhaltige Unterwasserbeschichtungen sind komplexe Formulierungen und bestehen in der Regel aus einer Mischung von 20 – 30 Einzelkomponenten:

- Bindemittel
- Pigmente
- Hilfs- und Füllstoffe
- Lösemittel
- Additive

Biozide im Sinne der Biozid-Richtlinie sind Stoffe, die mit der Absicht, Schadorganismen zu töten oder abzuschrecken, in Produkten angewendet werden. Biozid wirkende Stoffe können aber auch als Pigmente, Hilfs- und Füllstoffe, Additive und als Konservierungsmittel zugesetzt werden. Als Additive werden sie häufig als Stabilisatoren – gegen photolytische und mikrobielle Zersetzung – oder als Konservierungsstoffe in Wasser basierenden Lacken verwendet (Watermann & Gnass, 2006).

Nanopartikel aus Unterwasser-Beschichtungssystemen können während ihres Einsatzes je nach Beschichtungstyp auf unterschiedliche Weise in die Umwelt freigesetzt werden:

- Handelt es sich um erodierende Beschichtungen, aus denen Biozide durch ständigen Abtrag der Gesamtbeschichtung freigesetzt werden, ist der Eintrag in die Gewässer bestimmungs- oder nutzungsgemäß. Hier löst sich die gesamte Farbschicht inklusive

Bindemittel, Additive und Biozide während der vorgesehenen Standzeit von 36 oder 60 Monaten auf und setzt somit auch Nanomaterialien frei unabhängig davon, ob sie im Bindemittel enthalten waren oder als Biozide herausgelöst wurden.

- Bei nicht-erodierenden nanotechnologischen Beschichtungen soll die Beschichtung über die gesamte Standzeit bestehen bleiben (z. B. bei Nanoversiegelungen). Durch mechanischen oder hydrodynamischen Abrieb, der nicht bestimmungsgemäß ist, aber in der Praxis vorkommt, können Teile der Beschichtung und somit Nanopartikel in die Gewässer gelangen.

Die Nanoversiegelungen im Sportbootbereich ohne Zusatz von austretenden Bioziden werden von den Herstellern als feste, inerte, nur wenige Mikrometer dünne Beschichtung beschrieben, aus denen sich keine isolierten Nanopartikel lösen können. Es sind bisher keine Untersuchungen bekannt, in denen dieses überprüft wurde. Da dieser Beschichtungstyp nur wirksam sein kann, wenn eine geschlossene Schicht über den Zeitraum des Einsatzes beständig ist, kann zumindest theoretisch davon ausgegangen werden, dass sich keine Partikel aus der Beschichtung herauslösen sollen.

2.2.1 Bindemittel

In Tabelle 2 sind die gebräuchlichsten konventionellen Bindemittel den Bindemitteln auf nanotechnologischer Basis gegenübergestellt. Bei erodierenden Antifoulingbeschichtungen, die kontinuierlich Biozide freisetzen sollen, werden bisher vor allem Polymethylmethacrylate (PMMA) verwendet. Dieses chemische „Rückgrat“ vieler Antifoulingbeschichtungen kann nanotechnologisch in Form von Acrylatkapseln ersetzt werden. Es ist nicht bekannt, wie diese Kapseln exakt aufgebaut sind und ob sie weitere nanotechnologische Komponenten im Kern enthalten.

Zur Herstellung von Bindemitteln mit antikorrosiven und zugleich Bewuchs abweisenden Eigenschaften können mit Hilfe der Nanotechnologie z.B. organisch/anorganische Hybride erzeugt werden, welche aus einem Epoxid- und einem Silikonanteil bestehen können (Prezzi, 2008). Hierdurch können durch den Einsatz von nanopartikulären Additiven biozidfreie, Bewuchs verhindernde Bindemittel erzeugt werden. Des Weiteren werden Nanokomposite eingesetzt. Bei diesen handelt es sich um Beschichtungen, die mit konventionellen Polymeren unter Zugabe von nanopartikulären Füllstoffen wie z.B. NP-Aluminiumoxid oder NP-Tonmineralien erzeugt werden. Letztere können sehr fein im Bindemittel verteilt werden, so dass das Nanokomposit neue Materialeigenschaften aufweisen kann.

Tab. 2: Komponenten von Unterwasserbeschichtungssystemen, Gegenüberstellung „Konventionelle Systeme“ und „Systeme auf Basis von Nanotechnologie“

Komponente	Konventionelle Systeme	Nanotechnologische Systeme
Bindemittel	Polymethylmethacrylat Epoxidharz Polyurethan Polyvinylkunststoff Fluorpolymere Ethylsilikate Silikone Polysilane/-siloxane	Nano-Acrylatkapseln Epoxid/Silikonhybride Nanokomposite SAM
Additive	<i>Erosionskontrolle</i> (Kolophonium, Zinkoxid) <i>Pigmentstabilisierung</i> (Phosphorsäureester, Acrylat Copolymere, Polysiloxan-Copolymere) <i>Antiabsetzen</i> (Polyaminamidsalze, modifizierter Harnstoff, Polycarbonsäurepolymere) <i>Antiablaufen</i> (N-Methylpyrrolidon, modifizierter Harnstoff,) <i>Entschaumung</i> (Polysiloxane, Silikone, Polyacrylate) <i>Untergrundbenetzung</i> (Silikonverbindungen, <i>Verlauf</i> (fluor-modifizierte Polyacrylate)	NP-Siliziumdioxid NP-Cerioxid NP-Titandioxid CNTs Fullerene
Füllstoffe	Talkum Glasfasern Aluminiumflocken	NP-Aluminiumoxid NP-Tonminerale
Pigmente	Eisenoxid	NP-Eisenoxid
Biozide	Kupfer Kupferthiocyanat Dikupferoxid Bis(1-hydroxy-1H-pyridin-2-thionato-O,S)kupfer Tolylfluorid Irgarol Pyrithionzink 4,5-Dichloro-2-N-octyl-4-isothiazolone-3-one Dichlofluorid	NP-Kupfer NP-Titandioxid NP-Silber NP-Zinkoxid

Die häufigste, momentan vor allem im Sportbootbereich eingesetzte Nanotechnologie ist die „Nanoversiegelung“. Wie oben erwähnt, wird hierbei die Fähigkeit nanopartikulärer Substanzen technisch genutzt, um monomolekulare oder multimolekulare Schichten zu erzeugen. Als selbstorganisierende Polymere werden sowohl amphiphile Polymere mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Bestandteil als auch Blockpolymere, d.h. Kettenmoleküle, die blockweise aus zwei oder mehreren Polymerbausteinen bestehen, verwendet. Diese nanotechnologischen Beschichtungen werden auch als selbstorganisierte Monoschicht (SAM, self- assembled monolayer) bezeichnet. Hierunter versteht man einen wenige Nanometer dicken Film aus regelmäßig angeordneten organischen Molekülen. SAM-Moleküle sind hantelförmig aufgebaut und bestehen z.B. aus einer Alkylkette, die an einem Ende eine Molekülgruppe trägt, welche stark mit der Oberfläche des Substrats wechselwirkt (Abb. 6). Das andere Ende des Moleküls bestimmt die Eigenschaften der SAM-Oberfläche und kann aus einer Vielzahl funktioneller Gruppen bestehen. Bei den bisherigen nanotechnologischen Antifoulingbeschichtungen auf dem Markt sind dies vor allem hydrophobe Gruppen (s.a. Eickenbusch et al. 2003).

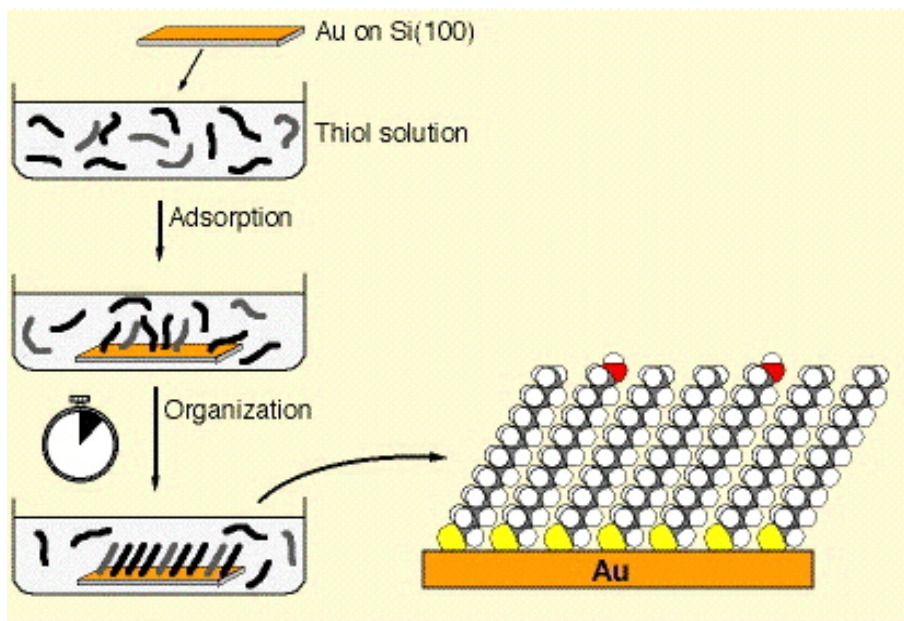


Abb. 6: Herstellung einer (SAM) selbstorganisierten Monoschicht auf Gold als Substrat (www.ifm.liu.se).

2.2.2 Additive

Die momentan gebräuchlichen, agglomerierten Additive sind in Tabelle 2 aufgeführt und umfassen eine große Palette an Hilfsstoffen zur Filmbildung, der Herstellung geeigneter

rheologischer Eigenschaften und zur Stabilisierung des getrockneten Films. Des Weiteren können einige dieser Additive in nanopartikulärer Form wie z.B. als NP-Siliziumdioxid und als CNTs zur Herstellung von Nanokompositen u.a. für den Einsatz im Antifoulingbereich eingesetzt werden (Wagenknecht, 2008). Zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften einer Beschichtung kommt vor allem nanopartikuläres Siliziumdioxid (fumed silica) und auch NP-Cerdioxid zum Einsatz, welche schon seit Jahrzehnten für die verschiedenen Einsatzbereiche z.B. als Lebensmitteladditive angeboten werden (Evonik 2007). Durch den Einsatz der genannten NP-Additive soll bei der Applikation ein Abtropfen der Beschichtung und Absackungen vermindert werden.

Agglomeriertes Titandioxid wurde bisher in Antifoulingssystemen zu einem geringen Teil als Pigment eingesetzt und wird nun in nanopartikulärer Form als Additiv oder auch Co-Biozid verwandt.

CNTs können in die Antifoulingmatrix zur Erhöhung der Festigkeit eingebettet werden. Sie sollen die rheologischen Eigenschaften z.B. von Silikon verbessern und deren Applizierbarkeit erleichtern. Darüber hinaus können sie zur Erzeugung einer spezifischen Oberflächenstruktur eingesetzt werden. Weitere Aussagen über CNT`s können derzeit wegen fehlender Informationen nicht gemacht werden.

2.2.3 Biozide

Das meist verwendete Biozid in herkömmlichen Antifoulingssystemen ist zurzeit Kupfer, sowohl als Metallpulver, als auch in verschiedenen Verbindungen. Um die Toxizität des Kupfers und die der Gesamtformulierung zu verstärken, werden den meisten Produkten weitere Biozide zugesetzt. Die gebräuchlichsten Co-Biozide in konventionellen Antifoulingprodukten sind Zink, Zinkpyrithion, Dithiocarbamate, s-Triazine, Methylharnstoffe und Isothiazolinone (Watermann et al. 2004).

Generell sind alle Biozide, die aktuell in Unterwasserbeschichtungen eingesetzt werden, als „umweltgefährdend“ eingestuft und müssen entsprechend der EU-Richtlinie 67/548/EWG mit dem Symbol „N“ gekennzeichnet werden. In der Tabelle 2 sind die zurzeit häufigsten Antifoulingbiozide aufgelistet, die entsprechend der EU-Biozid-Richtlinie notifiziert wurden. Sie sind inzwischen auch die einzigen Wirkstoffe, die noch im EU-Altwirkstoffverfahren enthalten sind; alle anderen ursprünglich notifizierten Stoffe sind nicht mehr im Verfahren (und damit nicht mehr vermarktungsfähig).

Aus der Tabelle ist ebenfalls ersichtlich, dass bisher nur wenige Biozide in nanopartikulärer Form angeboten werden. Hierzu zählen Kupfer und Zink, die in aggregierter Form schon eingesetzt wurden. Eine Neuentwicklung ist der Einsatz von Silber, welches bis jetzt nicht in

Antifoulingformulierungen vertreten war und seit Kurzem in nanopartikulärer Form verwandt wird. Durch dessen leichtere Ionisierbarkeit ist eine geringere Menge vonnöten, als dies bei dem Einsatz von aggregiertem Silber der Fall wäre. Titandioxid wurde in aggregierter Form bis dato nur als Pigment eingesetzt, in nanopartikulärer Form seit 2008 als photokatalytisches Biozid. Momentan ist noch unklar, bis in welche Tiefe solche Beschichtungen wirksam sein können, da die UV-Strahlung mit zunehmender Wassertiefe rapide abnimmt. Silber, Zinkoxid und Titandioxid sind nicht als Wirkstoffe im EU-Altwirkstoffprogramm unter PT 21 notifiziert und dürfen daher nicht als solche in Produkten eingesetzt werden.

3 Die aktuelle Marktsituation in Deutschland

Seither sind nur wenige nanotechnologische Beschichtungen auf dem Markt, die explizit als Antifoulingbeschichtungen oder Unterwasserbeschichtungen mit Bewuchs verhindernder Wirkung als Alternative zu biozidhaltigen Antifoulingssystemen ausgelobt werden. Es handelt sich um ca. 15 Produkte von bisher in diesem Marktsegment unbekannten Firmen. Für die professionelle Schifffahrt loben bislang deutlich weniger Hersteller Produkte mit Nanotechnologie aus. Auf der anderen Seite nimmt der Internethandel mit Produkten immer mehr zu, so dass eine Eingrenzung und Bestimmung des deutschen Marktes sehr schwierig wird. Prinzipiell stehen dem gewerblichen Kunden – wie es einige Wassersportvereine sind - und auch dem privaten Kunden alle Produkte, die im Internet angeboten werden, zur Verfügung. Die derzeit auf dem Markt befindlichen Produkte können in mehrere Kategorien unterteilt werden. Die Kategorisierung ist auf Grund der unvollständigen und ungenauen Angaben der Hersteller, insbesondere im Sportbootbereich, häufig nicht eindeutig vorzunehmen. Dennoch wurde versucht, die verschiedenen Systeme bestimmten Kategorien zuzuordnen.

3.1 Nanolacke/ Nanoversiegelungen (SAM)

Hierzu zählen die meisten der angebotenen Produkte im Sportbootbereich.

Die so genannten „Nanolacke“ sind in der Regel flüssige Beschichtungsstoffe, deren Bindemittel (Epoxide, Silane etc.) im flüssigen Verarbeitungszustand Nanopartikel enthalten. Die Partikel sind kolloidal gelöste Hydrolysate und Teilkondensate von Siliziumdioxid. Beim Aushärten entstehen anorganisch-organische Hybridnetzwerke. Aufgrund der meistens eingesetzten Silanverbindungen haften die Nanolacke sehr gut auf verschiedenen Untergründen, die mechanische Härte ist in der Regel höher als vergleichbare konventionelle Lackmaterialien auf Basis organischer Polymere. Die ausgehärteten Materialien besitzen Trockenschichtdicken von wenigen Mikrometern (ca. 3 - 15 µm). Auf Grund ihrer sehr hohen

dreidimensionalen Vernetzung sind die Schichten sehr diffusionsdicht und versiegeln damit beschichtete Oberflächen. Sie werden daher in den Produktauslobungen häufig „Nanoversiegelung“ genannt. Die Schichten sind meistens stark hydrophob und zeigen so genannte "Easy-to-clean"-Eigenschaften (s.a. www.hillebrand-coating.com). Die Produkte im Einzelnen sind in den Anhängen A1 bis A4 aufgelistet.

3.2 Erodierende Antifoulingsysteme mit nanotechnologisch strukturiertem Bindemittel

Hierbei handelt es sich um erodierende Antifoulingsysteme mit einem Bindemittel auf der Basis von Nano-Acrylatkapseln (Methacrylatkapseln). Dieser Beschichtungstyp wird nur für die professionelle Schifffahrt angeboten. Eine Firma bietet bisher als erster professioneller Beschichtungsstoffhersteller eine selbstpolierende und selbstglättende Antifoulingbeschichtung mit einem Bindemittel an, welches aus Nano-Acrylatkapseln besteht. Der Kern dieser Kapseln enthält ein hochreaktives Acrylat. Dies ist die Bindemittel-Komponente, die in erster Linie für den selbstpolierenden Effekt in der Beschichtung verantwortlich ist. Über die Größe, sphärische Struktur oder weitere physiko- chemische Eigenschaften der Nanokapseln werden von dem Hersteller keine Aussagen gemacht.

3.3 Erodierende Antifoulingsysteme mit nanopartikulären Bioziden

Hierbei handelt es sich um erodierende Antifoulingsysteme, die nanopartikuläre Biozide wie NP-Silber, NP-Kupfer oder NP-Zink enthalten. Bisher sind nur Produkte mit nanopartikulärem Silber bekannt. Nanopartikuläres Kupfer und Zink wird von wenigen Herstellern für den Einbau in Antifoulingbeschichtungen angeboten, es konnten aber keine Produkte identifiziert werden, die diese nanopartikulären Biozide enthalten.

3.4 Antifoulingsysteme mit nanopartikulären Additiven

Bei den Antifoulingsystemen, die Additive auf nanotechnologischer Basis wie Siliziumdioxid enthalten, werden diese zur Herstellung von Epoxid-/Silikonhybridbeschichtungen eingesetzt. Bei Silikonem werden Kohlenstoffnanoröhrchen zur Steigerung der Festigkeit eingebaut. Diese stehen aber erst vor der Markteinführung und sind noch nicht in Marktprodukten aufgelistet.

3.5 Bisherige Erfahrungen zur Wirksamkeit von nanotechnologischen Antifoulingbeschichtungen auf dem Markt

Trenner (2007) untersuchte die Wirksamkeit von sieben auf Nanotechnologie basierenden Antifoulingbeschichtungen, die auf dem Sportbootmarkt angeboten werden. Als Vergleich dienten zwei Testplatten mit herkömmlichen kupferhaltigen Antifoulinganstrichen als Positivreferenz und zwei unbehandelten Testplatten als Negativreferenz. Alle getesteten nanotechnologischen Systeme basierten auf dem Prinzip der selbstorganisierten Mono- oder Multischichten und wurden als „Nanoversiegelungen“ angeboten. Die Testplatten wurden stationär für drei Monate in Norderney/Nordsee exponiert und nach einer Standard-ASTM Methode hinsichtlich ihres Bewuchses ausgewertet (ASTM D 6990-03 Standard Practice for the Evaluating Biofouling Resistance and Physical Performance of Marine Coating Systems). Es handelt sich hierbei um eine international anerkannte Methode, mit der der Bewuchsgrad und der Zustand der Beschichtung geprüft werden (Watermann et al. 2003).

Drei der getesteten nanotechnologischen Antifoulingbeschichtungen wiesen eine höhere Bakteriendichte auf als die Positiv- und Negativkontrolle. Zudem zeigte sich auf den Testplatten mit Nanobeschichtungen eine wesentlich höhere Besiedlungsbedeckung durch die Seepocke *Balanus improvisus* als auf den Negativkontrollen. Die starke Bedeckung durch die Balanidenart *Balanus improvisus* interpretierte Trenner damit, dass diese Seepockenart bevorzugt glatte Oberflächen besiedelt. Diese Interpretation leitete Trenner aus den Herstellerinformationen ab, die die zur Verfügung gestellten Beschichtungen als besonders glatt ausgelobt hatten. Eine Rauigkeitsmessung wurde von Trenner nicht durchgeführt, so dass seine Schlussfolgerung spekulativ bleibt. Es war ein deutlicher Unterschied bei allen untersuchten Parametern wie Bedeckungsgrad, Individuendichte, Artenspektrum zwischen den Nano-Antifoulingprodukten und den biozidhaltigen Positivkontrollen zu registrieren. Keine der ausgelagerten Testplatten basierend auf Nanomaterialien überzeugte in Bezug auf eine Bewuchs verhindernde Wirksamkeit.

Trenner wies darauf hin, dass weitergehende Schlussfolgerungen zu den einzelnen Ergebnissen nicht vorgenommen werden konnten, da die physikalisch-chemischen Zusammensetzungen der Nano-Antifoulingprodukte nicht offen gelegt wurden. Die Wirkungsweise und die Inhaltsstoffe der Testbeschichtungen wurden nicht mitgeteilt, so dass keine konkreten Aussagen über mögliche Ursachen der Wirkungslosigkeit getroffen werden konnten.

Im Rahmen mehrerer Forschungsprojekte untersucht LimnoMar seit 1998 Unterwasser-Beschichtungen mit nanostrukturierten Oberflächen ausschließlich auf ihre Bewuchs verhindernde Wirkung. Diese Untersuchungen fanden sowohl im Salzwasser als Teststreifen auf Schiffen (Daehne et al. 2003), als auch im Süßwasser auf stationären Platten statt. Es

handelte sich bei den bisher untersuchten Produkten um so genannte nano- und mikro-strukturierte Oberflächen, die eine Bewuchs verhindernde Wirkung haben sollten. Eine genaue Spezifikation der enthaltenen Nanomaterialien war bei diesen Untersuchungen in der Regel nicht verfügbar. In allen derzeit durchgeführten Versuchen erwiesen sich auf Nanotechnologie basierende Beschichtungen als nicht wirksam. Es konnte keine Bewuchs verhindernde Wirkung festgestellt werden. Es war lediglich festzustellen, dass bei einigen Beschichtungen der anhaftende Bewuchs etwas leichter abzureinigen war, als z.B. auf einer Kontroll- Epoxybeschichtung. Die Schiffe, auf denen die nanotechnologischen Antifoulingbeschichtungen getestet wurden, wiesen eine Maximalgeschwindigkeit von 10 Kn auf. Diese Geschwindigkeit reichte nicht aus, um den Bewuchs durch Fahrt durchs Wasser zu entfernen (cit. op.).

4 Forschung und Entwicklung nanotechnologischer Antifoulingssysteme

Seit 2005 wird von der EU ein sehr umfangreiches Forschungsprojekt AMBIO „Advanced Nanostructured Surfaces for the Control of Fouling“ mit einem Finanzvolumen von 18 Millionen Euro und einer Laufzeit von 5 Jahren gefördert (www.ambio.bham.ac.uk). Ziel des Projektes ist es, mithilfe von nanostrukturierten Oberflächen ohne den Einsatz von Bioziden umweltfreundliche, effektive, Bewuchs verhindernde Unterwasserbeschichtungen für vielfältige Anwendungen zu entwickeln (Sportboote, professionelle Schifffahrt, ozeanografische Messinstrumente, Offshore Industrie, Aquakultur). Das Vorhaben basiert auf der Grundlage, dass die Aufsichtung und die Interaktion zwischen Larvenstadien und Oberflächen im Nanometerbereich oder sogar im Molekülbereich stattfinden. Dieses bezieht sich insbesondere auf die Untersuchung der molekularen Verbindung zwischen dem jeweiligen Klebstoff des Organismus und den Oberflächenmolekülen des Substrats (s.a. Kap. 2).

In diesem Projekt geht es daher neben der Entwicklung marktfähiger Produkte auch um die Erforschung grundlegender Prozesse, die der Ansiedlung oder Ansiedlungsvermeidung von Organismen zugrunde liegen (Rosenhahn et al. 2008). Bisher wurden vor allem folgende Entwicklungen verfolgt:

- Silikone mit strukturierter Oberfläche und höherer Festigkeit durch Inkorporierung von Kohlenstoffnanoröhren (Abb. 7)
- Fluorierte Polymere und Block- Co- Polymere, welche bei der Aushärtung über eine Selbstorganisation und Phasentrennung eine nanostrukturierte Oberfläche ausbilden sollen

- Nanokomposite mit Tonmineralien (Abb. 7 und 8).

Konkretere Ergebnisse liegen bisher für die Herstellung von Nanokompositen unter Einsatz von Tonmineralien vor. Hierbei wurden bislang Montmorillonit und Espiolit eingesetzt und organisch modifiziert. Die Beschichtungen wurden im Sol-/Gel-Verfahren durch Hydrolyse von Tetra-ethoxy-silan (TEOS) und Methyl-tri-ethoxy-silan (MTES) hergestellt und die nanopartikulären Tonmineralien in der flüssigen Phase durch Ultraschallbehandlung fein dispergiert. Auf diese Weise konnten Oberflächen mit Rauigkeiten im Nano-, Submikro- und Mikrometerbereich (Abb. 8) erzeugt werden (Rentrop 2008). Zudem liegen erste Ergebnisse zur Entwicklung eines Silikons vor, in dem Kohlenstoffnanoröhren homogen verteilt sind. Sie verleihen dem Silikon eine höhere Festigkeit und verhindern ein Abtropfen der Farbe bei der Applikation (Tyrrel, 2007; Spectrosciences 2007).

Es ist noch offen, welche der genannten Entwicklungslinien ausreichend effektiv sind und für welche Anwendungen sie einsetzbar sein werden.

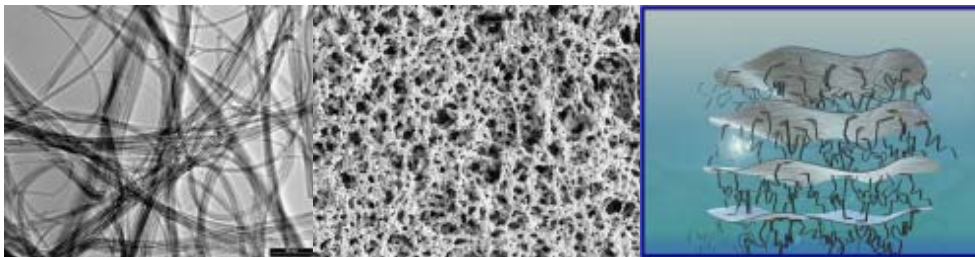


Abb. 7: Von links nach rechts Kohlenstoffnanoröhren, die in Silikone eingebaut werden (Nanocyl), superhydrophobes Polypropylen (Yildirim Erbil) und ein Polymer mit Füllstoffen aus nanopartikulären Tonmineralien (TNO).

Quelle: www.ambio.bham.ac.uk

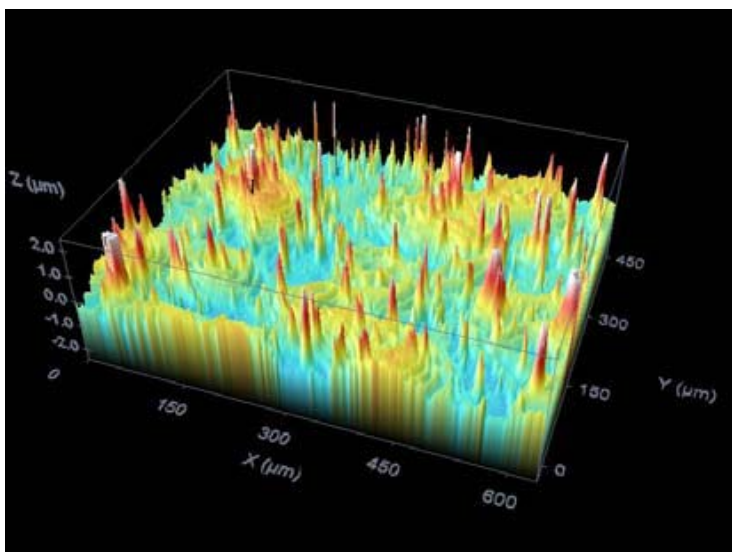


Abb. 8: Nanostrukturierte Oberfläche mit horizontaler Topographie und Rauigkeiten bis zu 2000 nm (Rentrop, 2008).

5 Deutsche sowie internationale Patente und Markenzeichen für nanotechnologische Antifoulingsysteme

Im Anhang 5 werden die wesentlichen Patente aufgeführt, die durch eine Internet-Recherche beim Deutschen Patent- und Markenamt (DPMA) unter den Stichworten „Antifouling“ und „Nano“ ermittelt werden konnten. Es zeigte sich, dass sehr viele Patente auf den Bewuchsschutz für Membranen in der Wasserfiltration (Trinkwasser, technische Wässer) fokussiert sind. Nur wenige Patente sind auf die Herstellung von Bewuchsschutzsystemen auf Schiffen gerichtet. Hinsichtlich des Einsatzes von nanopartikulären Bioziden wird in mehreren Patenten Silber aber auch Titandioxid aufgeführt.

6 Exposition und Einträge

Der Eintrag von in Antifoulingsystemen eingesetzten Nanomaterialien in die Umwelt erfolgt während der Herstellung und der Verwendung dieser Produkte. Die Verwendung umfasst dabei die Aufbringung sowie die Entschichtung und Erneuerung der Antifoulinganstriche. Der Herstellungsprozess (offene bzw. geschlossene Systeme) und auch die Art der Einbettung der Nanomaterialien in die Produktmatrix stellen eine wichtige Randbedingung für die Emission in die Umwelt während des gesamten Lebenszyklus dar. Der Einfluss des Herstellungsprozess sowie der Einbettung kann hier nicht genauer beleuchtet werden, da die Firmen hierzu keine Informationen veröffentlichen, bzw. die Anbieter von nanotechnologischen Beschichtungen häufig nur Formulierer sind und die nanopartikulären Substanzen von Zulieferern beziehen. Daher wird im Folgenden nur eine Betrachtung der Exposition der Umwelt während der Verwendungsphase durchgeführt. Hierzu werden zunächst die Produktionsmenge und die Einsatzmenge abgeschätzt und anschließend der Eintrag über Applikation und Entschichtung separat für den Sportbootbereich und die professionelle Schifffahrt betrachtet.

6.1 Geschätzte weltweite Produktion

Über die Produktion von Nanomaterialien existieren bisher nur Abschätzungen mit großen Bandbreiten und geringer Spezifizierung auf die jeweiligen Einsatzbereiche.

Im Gegensatz zu den Metalloxiden, die als nanopartikuläre Materialien schon seit Jahrzehnten vermarktet werden und deren Produktionsmengen in derzeitigen Abschätzungen als konstant angenommen werden, sollen die Produktionsmengen für alle anderen Nanomaterialien erheblich steigen (Borm et al 2006, UNEP 2006; Lewinski et al 2008; Blaser et al

2008) (Tabelle 3). Die Genauigkeit der genannten Abschätzungen ist als relativ gering einzuschätzen, da durch bisher fehlende Regulierung der Herstellung und Verwendung von Nanomaterialien keine verlässliche Datenbasis existiert.

Bisher ist nicht zu erschließen, welche Mengen aus der unten dargestellten Gesamtproduktion in die Herstellung von Antifouling- bzw. Unterwasserbeschichtungen fließen. Die Abschätzung in Tabelle 3 ergibt sich aus den applizierten Mengen und den darin enthaltenen Nanomaterialien.

Tab. 3: Geschätzte weltweite Produktionsmengen ausgewählter Nanomaterialien

Nanomaterialien	Produktion in Tonnen pro Jahr [t]		
	2003/2004	2010	2020
Beschichtungen, Komposite, Metalle	10	1.000	10.000 -100.000
Metalloxide (TiO ₂ , ZnO)	1.000	1.000	1.000
Silber	30	110 – 230	250 (?)
Fullerene	1.000	1.700	58.000
Einwandige und mehrwandige Karbonröhrchen	3	120 – 500	>1500

(Quellen: Borm et al 2006, UNEP 2006; Lewinski et al 2008; Blaser et al 2008)

Dagegen können für den Einsatz von Antifoulingprodukten anwendungstypische Randbedingungen ausgemacht werden. Bei Unterwasseranstrichen sind hinsichtlich des Eintrags in die Gewässer folgende Aspekte wichtig:

- Einsatzmengen
- Applikation/ Entschichtung
- Einsatzart des Schiffes

6.2 Schätzung der Einsatzmengen und Einträge durch Gebrauch

6.2.1 Sportboote

Für die meisten im Sportbootbereich verwendeten Nanomaterialien ist die Datenlage nicht ausreichend, um Mengenangaben für den Einsatz sowie den Eintrag in die Umwelt zu machen. Für nanopartikuläres Silber wird in Tabelle 4 für den Sportbootbereich versucht, die eingesetzte Menge an den Bootsrümpfen abzuschätzen. Grundlage bildet die für

Deutschland vom Bundesverband Wassersportwirtschaft geschätzte Gesamtzahl von Sportbooten, die auf Binnengewässern und an der Nord- und Ostsee vorhanden sind.

Als durchschnittliche Unterwasserfläche der Boote werden 30 m^2 angenommen. Zudem beinhaltet die Abschätzung zwei Szenarien in Bezug auf die nanopartikuläre Beschichtung:

- A) Einen aktuellen Marktanteil von 1%
- B) Einen angenommenen zukünftigen Marktanteil von 20%

Der aktuelle Marktanteil entspricht der jetzt vorliegenden Situation, die angenommenen 20% würden dem Anteil nach einer erfolgreichen Markteinführung entsprechen. Zur Umrechnung der Volumeneinheit in Massen wurde das spezifische Gewicht von Silber mit $10,5 \text{ g/cm}^3$ zugrunde gelegt. Dann ergeben sich bei der Schätzung der jährlichen Einsatzmengen an nanopartikulärem Silber 71,51 kg bei einem Marktanteil von 1% und 1430 kg bei einem Marktanteil von 20%.

Die Abschätzung des Anteils an nanopartikulärem Silber, das dabei in die umgebenden Gewässer abgegeben wird, ist noch schwieriger, da keine Unterlagen zur Herauslösung von isolierten Nanopartikeln aus diesem Beschichtungstyp vorliegen (Hund-Rinke et al 2008). Im Prinzip muss aber davon ausgegangen werden, dass das nanopartikuläre Silber mit der sich auflösenden Matrix ebenfalls an das Wasser abgegeben wird, da es nur dann wirksam sein kann, wenn es ionisiert in das Wasser übertritt. Das bedeutet, dass der komplette Silbergehalt über die Einsatzzeit von einer, maximal zwei Saison freigesetzt wird. Im worst-case-Fall werden also auch die gleichen Mengen an nanopartikulärem Silber in das Umgebungswasser abgegeben. Aussagen von Herstellern, dass das nanoinkorporierte Silber in der Matrix verbleibt und nicht als Biozid freigesetzt wird, steht entgegen, dass es dann auch nicht wirksam werden kann.

Auf Grund des zunehmenden Einsatzes von nanopartikulärem Silber in Polymeren, Beschichtungen und Textilien wurde eine Risiko-Abschätzung für das Gebiet des Rheins unternommen (Blaser et al. 2008). Die Autoren berücksichtigen die publizierten Daten für den Einsatz von Silber als Biozid in Plastikmaterialien und Textilien und nicht die Einträge über Außenbeschichtungen (Polituren für Fassaden, Glas, Boote etc.) oder Unterwasserbeschichtungen-, so dass die Ergebnisse eher eine Unterschätzung als Überschätzung darstellen. Die Autoren gehen davon aus, dass nanopartikuläres Silber eingesetzt wird, um eine lang anhaltende Freisetzung von Silberionen bei Wasserkontakt zu erzielen. Sie postulieren, dass vor allem Silberionen freigesetzt werden und nicht partikuläres Silber. Ihr Szenario schätzt den Silber-Eintrag in Oberflächengewässer auf minimal 20 t/a, durchschnittlich 65 t/a und maximal 130 t/a. Auf Grund des starken Bindungsverhaltens von Silber an reduzierte Schwefelverbindungen, stufen sie die Konzentration von freien Silberionen gering ein (s.a. Bell & Kramer 1999). Nach einer Absorption an Schwebstoffen ist eine

Ablagerung im Sediment zu erwarten, von dem wie bei anderen Klasse B-Metallen (Kupfer, Zink) eine langfristige Resuspendierung erfolgt. Bei der Berücksichtigung der Toxizität von Silber legen die Autoren die der freien Silberionen zugrunde und schließen auf diesem Hintergrund lokal ein PEC/ PNEC Verhältnis >1 für ein Süßwassersystem wie den Rhein nicht aus.

Tab. 4: Abschätzung der eingesetzten Mengen von nanopartikulärem Silber in Nanoversiegelungen auf Sportbootrümpfen. Den Abschätzungen liegen folgende Parameter zugrunde:

- durchschnittliche Unterwasserfläche je Sportboot: 30 m²
- Konzentration von nanopartikulärem Silber in den Beschichtungen: 1%
- Schichtdicke der Nanoversiegelungen: 5 µm.

Sportboote Deutschland			Marktanteil: 1%		Marktanteil: 20%	
Revier	Anzahl	Unterwasserfläche [m ²]	Nanoversiegelungen [m ³]	Silberanteil [kg]	Nanoversiegelungen [m ³]	Silberanteil [kg]
Binnen-gewässer	295.000	8.850.000	0,4425	46,46	8,85	929,25
Nord- u. Ostsee	159.000	4.770.000	0,2385	25,04	4,77	500,85
Gesamt	454.000	13.620.000	0,6810	71,51	13,62	1.430,10

(Quelle: Bundesverband Wassersport Wirtschaft, 2006)

6.2.2 Professionelle Schifffahrt

In der professionellen Schifffahrt werden erodierende und nicht-erodierende nanotechnologische Beschichtungen eingesetzt. Für diesen Bereich wird auf Grund der Datenlage hier eine Abschätzung der Einsatzmengen und potentiellen Eintragsmengen in die aquatische Umwelt für einen ausgewählten Teil der Welthandelsflotte vorgenommen (Tab. 5), um Schiffe in etwa gleicher Größenordnung zu haben. Die Schätzung der Eintragsmengen bezieht sich deshalb auf Containerschiffe, die mit einer Anzahl von 4.639 (Stand Januar 2009) einen Anteil von 12% der Welthandelsflotte einnehmen (UNCTAD 2007, ISL, LR-Fairplay). Für diese Schiffe werden hier auf Grund der gestiegenen Größe eine durchschnittliche Unterwasserfläche von 20.000 m² und eine Schichtdicke der Antifoulingbeschichtung von 150 µm angenommen. Entsprechend den Inhaltsstoffen der eingesetzten Antifoulings auf Nanobasis werden nanopartikuläres Kupferoxid und Zinkoxid sowie Nano-Acrylatkapseln betrachtet. Es wurde ein Gehalt an nanopartikulärem Kupfer von 10% im trockenen Farbfilm angesetzt. Die Additive, hier beispielhaft nanopartikuläres Zink,

wurden mit einem Gehalt von 2% angesetzt und der Anteil der Nano-Acrylatkapseln wurde mit 45% angenommen. Die spezifische Dichte des nanopartikulären Kupferoxids wurde aus den Datenblättern des Herstellers mit 6500 kg/m^3 angegeben (www.nanophace.com/applications/marine_antifoulings.asp), diejenige von nanopartikulärem Zinkoxid wurde aufgrund fehlender Angaben der Dichte von Zinkoxid mit 5610 kg/m^3 gleich gesetzt. Die Dichte der Nano-Acrylatkapseln wurde wie PMMA mit 1000 kg/m^3 angesetzt. Da diese Art von nanopartikulärer Beschichtung auf Handelsschiffen momentan noch ein Nischenprodukt ist, ist in Tabelle 5 ein Szenario für einen aktuellen Marktanteil von geschätzten 0,1% und bei erfolgreicher Markteinführung ein Szenario für 10% Marktanteil dargestellt.

Demnach werden bei einem Marktanteil von 0,1% nanotechnologischer Antifoulingbeschichtungen allein für die Containerschiffe beim Beschichtungsvorgang 8,52 t nanopartikuläres Kupferoxid, 1,47 t nanopartikuläres Zinkoxid und 5,90 t Nano-Acrylatkapseln eingesetzt. Ausgehend davon, dass auch bei diesen Beschichtungen die genannten Nanopartikel bestimmungsgemäß in die aquatische Umwelt abgegeben werden, gelangen im Maximalfall die gleichen Mengen an Kupferoxid, Zinkoxid und Nano-Acrylatkapseln in die Gewässer. Dieser Eintrag erfolgt über die Lebensdauer der Beschichtung von 3 bis max. 5 Jahren. Bei einem möglichen zukünftigen Marktanteil von 10% steigen die Einträge um das Hundertfache, liegen aber unter den Mengen, die über die Flüsse in die Meere eingetragen werden. Von der OSPAR (2007a und b) wird der jährliche Eintrag von agglomeriertem Kupfer in den Nord-Ost-Atlantik pro Jahr mit 1636 t/a über Flüsse/Direkteinleitungen und mit 271 t/a über die Atmosphäre angegeben. Die entsprechenden Mengen für Zink belaufen sich auf 5.475 t/a Flüsse/Direkteinleitungen und 1.575 t/a über die Atmosphäre.

Tab. 5: Abschätzung der eingesetzten Mengen an nanopartikulärem Kupferoxid als Biozid, nanopartikulärem Zinkoxid als Additiv und Nano-Acrylatkapseln im Bindemittel in nanotechnologischen, erodierenden Antifoulingbeschichtungen auf Containerschiffen. Der Abschätzung liegen folgende Parameter zugrunde:

- durchschnittliche Unterwasserfläche je Schiff: 20.000 m^2
- Welthandelsflotte: 4369 Containerschiffe (UNCTAD 2007)
- Schichtdicke der Antifoulingbeschichtung: $150 \text{ }\mu\text{m}$.

Welt-handels-flotte	Unter-wasser-fläche [m ²]	Antifouling-Beschichtung [m ³]	anteilig 10% Np Kupferoxid [kg]	anteilig 2% Np Zinkoxid [kg]	anteilig 45% Nano-Acrylat-kapseln [kg]
Marktanteil von 0,1%	87.380	13,107	8519,55	1470,605	5898,15
Marktanteil von 10%	8.738.000	1310,7	851.955	147.060,5	589.815

Np = Nanopartikel

6.3 Applikation

Die Applikation von Unterwasserbeschichtungen im Sportbootbereich erfolgt in aller Regel im Winterlager durch Rollen, Streichen oder bei Nanoversiegelungen besonders durch Aufpolieren. Dieses geschieht überwiegend nach Abplanen des Hallenbodens unter dem Rumpf. Plastikplanen mit Farbresten sollen (werden) als Sondermüll entsorgt werden. Die Boote werden erst zu Wasser gelassen, wenn die Beschichtung ausgetrocknet ist.

In der professionellen Schifffahrt erfolgt die Beschichtung fast ausschließlich im Airless-Sprühverfahren. In offenen Docks kann es hierbei zu Verwehungen des Sprühguts kommen (overspray), welches bis zu 40% der eingesetzten Farbe betragen kann. Diese Sprühnebel lagern sich nicht nur am Dockboden ab, sondern können mit dem Wind aus dem Dock heraus getragen werden. Im Rahmen der Qualitätssteigerung im Schiffsneubau werden zunehmend Beschichtungsarbeiten in gekapselten Hallen oder separaten Spritzkammern durchgeführt. Die in den Spritzkammern abgelagerten Sprühnebel werden auf Planen aufgefangen und als Sondermüll entsorgt (Gnass & Watermann, 2008).

Da die meisten nanotechnologischen Unterwasserbeschichtungen im Sportbootbereich „Nanoversiegelungen“ sind, welche wie Polituren in sehr dünnen Schichten aufgebracht werden, dürften bei dem Abplanen des Bodens und einer anschließenden Entsorgung der Abdeckplanen praktisch keine nanotechnologischen Unterwasserbeschichtungen durch den Applikationsprozess in die Umwelt gelangen.

In der professionellen Schifffahrt muss bei der Applikation im Airless-Verfahren in offenen Docks dagegen mit Einträgen von nanopartikulären Substanzen durch verwehende Sprühnebel gerechnet werden. In geschlossenen Docks können Stäube, Sprühnebel und Entschichtungswasser aufgefangen und entsorgt werden, doch gibt es bisher keinerlei Untersuchungen über die Freisetzung, Niederschlag oder Quantifizierung von Nanopartikeln aus der Applikation oder Entschichtung von Unterwasserbeschichtungssystemen mit nanopartikulären Bestandteilen.

6.4 Entschichtung

Sportboote werden nach der Saison in der Regel aus dem Wasser genommen und der Rumpf mit Wasserhochdruck gereinigt. Dieses soll auf dazu vorgesehenen Waschplätzen stattfinden, welche sich in Deutschland in fast allen Sportboothäfen befinden. Das ablaufende Wasser wird aufgefangen und in Absetzbecken geleitet. Die abgesetzten Farb- und Bewuchspartikel werden als Sondermüll entsorgt.

Dennoch ist es häufig zu beobachtende Praxis, dass im Herbst die Boote überwiegend an ein oder zwei aufeinander folgenden Wochenenden aus dem Wasser genommen werden, so dass die Waschplätze nicht ausreichen und die Boote überall im Hafenbereich mit Hoch-

druckwaschgeräten abgereinigt werden. Hierdurch kann es sowohl zu einem Rücklauf in das Oberflächengewässer, als auch zu einem Versickern in den Boden kommen.

Die Entschichtung der Unterwasserbeschichtung von Sportbooten erfolgt in der Regel durch Abschleifen des verbliebenen Farbfilms. Hierbei werden Schleifstäube in die Umgebung eingetragen, die zumeist nicht aufgefangen werden. Das Schleifen erfolgt in der Regel im Winterlager in Hallen, wobei Plastikplanen unter den Rumpf gelegt werden können, durch die das Schleifgut teilweise aufgefangen und als Sondermüll entsorgt werden kann. Wieweit hierbei Atemschutzmasken getragen werden und es zu einer Exposition durch Inhalation kommt, ist nicht Gegenstand dieser Studie.

Die Entschichtungsarbeiten am Rumpf werden entweder durch Sand- oder Granulatstrahlen vorgenommen oder mithilfe von Hoch- oder Höchstdruckwasserstrahlen (bis 2000 bar) durchgeführt. Das Strahlgut wird aufgefangen, in besonderen Müllcontainern gesammelt und als Sondermüll entsorgt. Bei Anwendung des Wasserstrahlens wird das Wasser in Absetzbecken geleitet und die abgesetzten Farbpartikel als Sondermüll entsorgt.

Wie die bisherigen Erfahrungen und Messungen in der Nähe von Werften zeigen, kommt es trotz verschärfter Umweltauflagen zu einem gewissen Eintrag des Strahlguts in die Gewässer. Eine pauschale Abschätzung der Einträge von nanopartikulären Substanzen über Entschichtungsarbeiten auf Werften ist nicht möglich. Anhaltspunkte könnten nur die entschichteten Mengen liefern, die für jede Werft unter Berücksichtigung ihrer technischen Ausstattung zur Rückhaltung von Strahlgut abgeschätzt werden könnten.

7 Ökotoxikologische Bewertungskriterien von Nanomaterialien

Aussagen zur Ökotoxizität von nanopartikulären Substanzen werden durch besondere Schwierigkeiten in der genauen Erfassung der Substanzen und ihrer spezifischen physikochemischen Eigenschaften erschwert. Diese Probleme gehen weit hinaus über z.B. die Bestimmung einer nominalen und realen Konzentration eines Stoffes, da eine Fülle von zusätzlichen Parametern erfasst werden muss. Hierzu zählen:

- Partikelgröße, Zustandsform (kristallin, amorph etc.)
- Oberflächeneigenschaften und -spannung (Hydrophilie/Hydrophobie, Zeta- Potenzial)
- Oberfläche pro g
- Verunreinigungen (produktionsbedingt, lösungsmittelbedingt etc.)
- Beschichtungen der Nanopartikel

- Veränderungen der oben genannten Eigenschaften insbesondere der Partikelgröße durch die Lösung in wässrigen Medien (Aggregation, Separation)
- Spezifisches Löslichkeitsverhalten der nanopartikulären Form eines bekannten Stoffes
- Anwesenheit von Liganden wie reaktive organische und anorganische Verbindungen (Schwebstoffe, Huminsäuren etc.)
- Einfluss der untersuchten Organismen auf die Nanomaterialien (Oberflächenabsorption, Ingestion, Metabolismus, Exkretion in veränderter Form etc.).

Da es bisher nur rudimentäre Vorstellungen von der Ökotoxikologie vieler Nanomaterialien gibt, und einheitliche physikalische, chemische und biologische Untersuchungsstandards für Nanomaterialien fehlen, liegen zur systematischen Kategorisierung von Nanomaterialien und der Entwicklung angepasster toxikologischer Überwachungsmethoden mehrere Vorschläge vor. Von den beteiligten Bundesoberbehörden BAuA, UBA und BfR wurde eine Forschungsstrategie entwickelt (BAuA et al. 2008) und für toxikologische und ökotoxikologische Untersuchungen definierte Anforderungen vorgeschlagen. Diese beziehen sich unter anderem auf:

- Die exakte Bestimmung und Charakterisierung von Nanopartikeln in biologischen Systemen
- Die Entwicklung von Minimalanforderungen an Untersuchungen/Publikationen, um valide Ergebnisse zu erzielen
- Die Festlegung der toxikologischen Endpunkte
- Die Entwicklung von Teststrategien
- Die Bestimmung der (Öko-)Toxizität u.a. von nanopartikulärem Zinkoxid, Siliziumdioxid, Titandioxid und Fullerenen.

Bei der toxikologischen und ökotoxikologischen Bewertung von Nanomaterialien ist die Erfassung der real vorkommenden Größe von entscheidender Bedeutung.

Hinsichtlich der Produktion und des Einsatzes von Nanopartikeln besteht das Problem, Partikel in einer genau definierten Größe herzustellen. Bei Herstellung in einem so genannten „bottom-down“-Prozess, also durch die immer weitere Zerkleinerung größerer Agglomerate, oder durch einen „bottom-up“-Prozess z.B. mittels einer Abkühlung gasförmiger Teilchen entstehen nicht nur Partikel einer bestimmten Größe, sondern immer Partikel im Größenbereich von wenigen bis hunderten Nanometern. Erst nach Aufreinigung und Stabilisierung kann ein hoher Anteil von Partikeln einer bestimmten Größe geliefert werden. Darüber hinaus unterliegen die Nanopartikel einer bestimmten Größe einer weiteren Veränderung, wenn sie in die Umwelt wie z.B. im Süß- oder Salzwasser freigesetzt werden. Im Unterwasserbereich und speziell im Antifoulingbereich besteht eine Besonderheit darin, dass der Einsatz aller Systeme im wässrigen Milieu stattfindet, sei es im Süß- oder im

Salzwasser. Wie die oben zitierten Arbeiten über die Ökotoxizität der nanopartikulären Verbindungen zeigen, bestehen wie bei den agglomerierten Verbindungen große Unterschiede zwischen Laborversuchen mit reinem Süß- oder Salzwasser und natürlichem Wasser mit hohem Schwebstoff- und Kohlenstoffgehalt (Nowack & Bucheli, 2007).

Hinzu kommt, dass in der Ökotoxikologie noch strittig ist, welche die geeigneten Methoden sind, um die zu untersuchenden Nanomaterialien exakt zu fassen und ihre Effekte zweifelsfrei zuzuordnen (Baun et al. 2008; Crane et al. 2008; Handy et al. 2008; Farré et al. 2009; Tiede et al. 2009).

Die OECD veröffentlichte im Juni 2008 (OECD, 2008a) eine Liste von Nanomaterialien, die vorrangig unter Berücksichtigung zahlreicher Parameter unter anderem auf ihre Ökotoxizität und Verhalten in der Natur untersucht werden sollten. Hierzu zählten:

- Fullerene
- Einwandige und mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen
- Nanopartikuläres Silber
- Nanopartikuläres Eisen
- Rußpartikel
- Nanopartikuläres Titan-, Aluminium-, Cer-, Zink- und Siliziumdioxid
- Nanoskalige Polystyrolkugeln
- Dendrimere (stark verzweigte, nicht vernetzte Polymerstrukturen)
- Nanopartikuläre Tonminerale wie Bentonit.

Im Dezember 2008 veröffentlichte die OECD einen umfangreichen Bericht über die laufenden Aktivitäten zur Sicherheit und toxikologischen Untersuchung von Nanomaterialien, legte aber noch keine abschließenden Berichte vor (OECD 2008b).

7.1 Ökotoxikologische Aspekte der Verwendung von Nano-Antifoulingsystemen

In erodierenden Antifoulingsystemen gehen bestimmungsgemäß alle Komponenten (Binder, Additive, Füllstoffe, Biozide) während des Einsatzes vollständig in das Wasser über. Bei nicht-erodierenden Antifoulingsystemen mit inkorporierten Bioziden gehen bestimmungsgemäß nur die Biozide in das Wasser über. Daher ist die ökotoxikologische Betrachtung der nanopartikulären Substanzen, die von Antifoulingsystemen in das wässrige Milieu abgegeben werden, von besonderem Interesse.

Im Folgenden soll auf die Nanomaterialien eingegangen werden, die bis dato vorzugsweise in Antifoulingsystemen eingesetzt werden (s.a. Kap. 2). Die Recherche zeigte allerdings,

dass für Selbstorganisierte Mono- oder Multischichten (SAM) sowie Bindemittel auf der Basis von Nano-Acrylatkapseln (Methacrylatkapseln) keine ökotoxikologischen Arbeiten vorliegen. Es konnten lediglich für einige nanopartikuläre Additive Veröffentlichungen zur Ökotoxikologie gefunden werden:

- Fullerene (Kohlenstoffnanoröhrchen, C₆₀, CNTs)
- Siliziumdioxid
- Titandioxid

Zudem liegen Publikationen über einige nanopartikuläre Biozide vor:

- Silber
- Kupfer
- Zink

Die Untersuchung der ökotoxischen Aspekte des Einsatzes von Nanomaterialien befindet sich noch in ihren Anfängen. Es gibt zwar ca. 400 experimentelle Toxizitätsstudien von Nanomaterialien an Zellkulturen, Bakterien und Säugetieren, aber nur ca. 60 ökotoxikologische Studien an umweltrelevanten Arten (Hansen et al. 2007).

Die vorliegende Recherche zur Ökotoxizität von Nanomaterialien im Antifoulingbereich wurde erstellt unter Nutzung der Datenbanken „pubmed“ und „INIST-CRNS“. Zudem wurden die bei LimnoMar vorhandenen Literaturquellen genutzt. Darüber hinaus wurden die bisher vorliegenden Abstracts der Kongresse „SETAC Europe 18th Annual Meeting, Warsaw“ sowie „NanoEco – EMPA, Ascona“ ausgewertet. Die meisten der aufgeführten Untersuchungen wurden nicht nach Standardmethoden (OECD, ISO, ASTM o.ä.) durchgeführt. Wenn die Versuche nach Standard-Methoden/-Protokollen durchgeführt wurden, wurde dieses explizit vermerkt.

7.2 Fullerene

Fullerene sind Kohlenstoffnanostrukturen, von denen man bis vor ca. 10 Jahren annahm, dass es sie in der Natur nicht gibt. In den letzten Jahren konnte nachgewiesen werden, dass durch geologische Prozesse Fullerene entstehen (Nowack & Bucheli 2007). Die Fullerene sind neben Diamant und Graphit eine der Modifikationen des Kohlenstoffs, die unter anderem als C₆₀-Körper (Buckyballs) und als Kohlenstoffnanoröhrchen (Carbon Nanotubes, CNTs) vorkommen.

7.2.1 CNTs

Kohlenstoffnanoröhrchen sind lange dünne Röhren im Nanomaßstab, die aus einer (oder mehreren) Schichten graphitartig angeordneter Kohlenstoffatome bestehen. Pharmaka können beispielsweise chemisch an ihre Außenseite angeknüpft werden und gelangen dann zusammen mit den CNTs ins Zellinnere. Einwandige CNTs bestehen theoretisch aus nur einer Lage Graphit, die zu einem Röhrchen zusammengerollt ist. Diese Röhrchen besitzen einen Durchmesser von 1 – 3 nm, eine Länge bis zu mehreren Tausend Nanometern. Mehrwandige CNTs können Durchmesser von mehr als 20 nm aufweisen und ebenfalls mehrere Tausend Nanometer lang sein.

Wie in Kapitel 2 aufgeführt, dienen CNTs als Additive und können in die Antifouling-Matrix zur Erhöhung der Festigkeit und zur Oberflächenstrukturierung eingebettet werden. Bei einem Einsatz im Unterwasserbereich soll sich diese Matrix entweder bestimmungsgemäß auflösen oder kann wie z.B. bei Silikonen mit inkorporierten CNTs ungewollt mechanisch z.B. durch Treibeis oder Fendereinwirkung abgerieben werden.

Hinsichtlich des Verhaltens von CNTs im wässrigen Medium stellte sich in einer Studie von Hyung et al (2007) heraus, dass CNTs im Wasser nicht sofort agglomerieren, sondern bis zu einem Monat als separate CNTs bestehen bleiben können. Dieses Verhalten ist vor allem von der Form und der Größe der verwandten CNTs abhängig. Zudem tritt es dann auf, wenn die Kohlenstoffnanoröhrchen bei Anwesenheit von hohen Schwebstoffgehalten mit Tensiden wie SDS (Natriumdodecylsulfat) oder Polyvinylpyrrolidon beschichtet werden.

Wieweit beschichtete CNTs schon in Antifoulingformulierungen eingesetzt werden, ist nicht bekannt, es wird aber in Forschungs- und Entwicklungsarbeiten dieses erwogen (s.a. www.ambio.org). Unbeschichtete Kohlenstoffnanoröhrchen besitzen eine stark hydrophobe Oberfläche, so dass stabile Dispersionen nur mit Hilfe von Tensiden hergestellt werden können. Auf der anderen Seite konnten die Aufnahme und Modifizierung der Oberfläche von lipidbeschichteten Nanoröhrchen durch Wasserflöhe (*Daphnia magna*) beobachtet werden (Roberts et al. 2007). Die Daphnien waren in der Lage, die Lipidbeschichtung abzubauen und die unbeschichteten CNTs auszuscheiden, wodurch diese wieder unlöslich wurden.

Hinsichtlich der Toxizität von CNTs muss zwischen einwandigen (SWCNT) und mehrwandigen (MWCNT) CNTs unterschieden werden.

Einwandige CNTs (SWCNT) führen zur Bildung von intrazellulären, reaktiven Sauerstoffspezies und damit zu oxidativem Stress (Wörle- Knirsch & Krug, 2007). In Experimenten mit Forellen lösten einwandige Kohlenstoffnanoröhrchen Schleimansammlungen und Kiemenschäden aus. Die erhöhte Schleimabsonderung wurde als Schutzmechanismus interpretiert (Smith et al. 2007).

Bezüglich der Toxizität von **mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen** (MWCNT) wird davon ausgegangen, dass sie ein oxidatives Potenzial besitzen, sich an Zellmembranen und Zellorganellen anlagern und ihre Toxizität sinkt, wenn sie mit hydrophilen Beschichtungen versehen sind. Wird diese Beschichtung nach Aufnahme in den Organismus abgebaut, ist sekundär von der höheren Toxizität auszugehen (Oberdörster 2004; Sayes et al 2004; Roberts et al 2007). In einer Studie mit einer Einzellerart (*Stylonychia mytilus*) wurde beobachtet, dass sich mehrwandige Kohlenstoffröhrchen bei Konzentrationen ab 1,0 µg/ml an die Mitochondrien anlagern und Schäden an den Kernen und den Zellmembranen hervorrufen (Zhu et al. 2006).

Es konnte aber von einigen Autoren gezeigt werden, dass die bisher beobachtete Toxizität von CNTs auf metallische Produktions- (Katalysatoren) oder auch Lösungsmittelrückstände zurückzuführen waren (Wörle-Knirsch & Krug, 2007). Beispielsweise konnten Templeton et al (2006) für SWNTs nur toxische Effekte bei Einsatz von ungereinigtem Material feststellen. Templeton et al. (2006) führten ihre Versuche mit der Ruderfußkrebsart *Amphiascus tenuiremis* nach der ASTM-Methode E-2317-04 durch. Bei Einsatz von elektrophoretisch aufgereinigtem Material traten bei dem Brackwasser-Ruderfußkrebs *Amphiascus tenuiremis* keine akut toxischen Effekte auf. Aus diesen Erkenntnissen wurden Ansätze entwickelt, hochreine CNTs zu produzieren und diese möglichst zu beschichten (Guo et al 2007; Lewinski et al 2008).

Daher ist bei einem Eintrag von CNTs aus Antifoulingsystemen zu beachten, dass mögliche toxische Effekte auf diese Verunreinigungen und nicht auf die CNTs zurückgeführt werden müssen. Bei Einsatz von CNTs in Antifoulingsystemen sollte zudem von dem Hersteller spezifiziert werden, ob die CNTs vor ihrem Einbau in eine Matrix einem Reinigungsprozess unterworfen wurden bzw. hochreine CNTs eingesetzt wurden.

Untersuchungen zu ökotoxikologischen Effekten im Freiland liegen bisher nicht vor, da es keine Methode zur Quantifizierung von CNTs gibt. Alle bisherigen Beobachtungen basieren auf Untersuchungen an sehr wenigen Organismen (Nowack & Bucheli 2007).

7.2.2 C₆₀- Körper

C₆₀- Nanopartikel (buckyballs) bestehen aus 60 Kohlenstoffatomen, aus denen charakteristische nanoskalige Kugeln mit einem Durchmesser von ca. 0,70 nm gebildet werden können. Sie können beschichtet werden oder funktionelle Gruppen an ihrer Oberfläche tragen.

Auch bei Fullerenen hängt die Toxizität stark von der Frage der produktionsbedingten Verunreinigungen, der Art der Beschichtungen und den gewählten Suspensionsmitteln ab.

Spohn et al. (2006) verglichen C₆₀-Körper-Suspensionen, welche mit Tetrahydrofuran bzw. mit Wasser erzeugt worden waren. In der Tetrahydrofuran-C₆₀-Suspension konnten Sauerstoffradikale gemessen werden, in der Wasser- C₆₀-Suspension dagegen nicht. Daher gehen die Autoren davon aus, dass das Suspensionsmittel entscheidend für die toxischen Effekte von C₆₀-Körpern ist. Spohn et al. (2006) führten ihre Versuche mit dem Flohkreb *Daphnia magna* nach der OECD-Richtlinie 202 durch. Im Folgenden entwickelte sich aber eine wissenschaftliche Diskussion über die Frage der Präparation und Wahl der Lösungsmittel im Verhältnis zu den beobachteten Effekten, die eine Überprüfung einiger Publikationen nötig erscheinen ließ (s.a. Baun et al. 2008b).

An C₆₀-Körpern gibt es bisher nur wenige Studien zur Ökotoxizität, welche vor allem an Kleinkrebsen und Fischarten durchgeführt wurden, die bei OECD-Toxizitätstests etabliert sind. Bei Kleinkrebsen (*Daphnia magna*) konnte nach einer Exposition von 21 Tagen eine Mortalität von bis zu 40% bei einer Konzentration von 5 ppm (mg/kg) beobachtet werden (Oberdörster et al. 2006, Zhu et al. 2006). Zudem wurden eine verzögerte Häutung und eine verminderte Reproduktionsfähigkeit schon bei einer Konzentration von 2,5 ppm festgestellt (cit op.). Bei anderen Kleinkrebsen wie z.B. *Hyalella azteca* und Ruderfußkrebse ließ sich bei keiner Konzentration eine Mortalität feststellen.

Bei der Dickkopf-Elritze (*Pimephales promelas*) konnte eine Aktivierung von zwei Isoenzymen, welche für die Reparatur von oxidierten Lipiden z.B. in Zell-Membranen zuständig sind, analysiert werden. Bei dem Reisfisch (*Oryzias latipes*) wurden keine Effekte festgestellt (Oberdörster et al. 2006). Bei den oben genannten Versuchen wurden C₆₀-Fullerene eingesetzt, bei denen es sich um Aggregate von C₆₀-Körpern handelte, deren Hülle von teilweise hydroxylierten C₆₀-Körpern gebildet wurden, hingegen der Kern aus reinen C₆₀-Körpern bestand. Eine Untersuchung an jungen Süßwasserfischen der Art *Micropterus salmoides* lieferte Hinweise auf oxidativen Stress, wie schon zuvor bei Laboruntersuchungen von Säugetieren beobachtet worden war: Nach einer 48-Stunden-Exposition gegenüber einer Fulleren-Konzentration von 3,8 mg/l (ppm) mit unbeschichteten Fullerenen kam es zu einer verringerten Fett-Peroxidation in der Kieme und der Leber, wohingegen diese im Gehirn signifikant anstieg (Oberdörster 2004). Später mussten diese Ergebnisse relativiert werden, da sich herausstellte, dass Produktionsrückstände in den Fullerenen den oxidativen Stress ausgelöst hatten (Krug, pers. Mitt.). Toxikologisch wird wie bei CNTs so genannter oxidativer Stress für eine Vielzahl von Zellschäden verantwortlich gemacht, welcher auf der Entstehung von Sauerstoffradikalen beruht. Bestimmte Entgiftungsmechanismen des Körpers fangen diese Radikale ab. Kommt es also zu einer erhöhten Oxidation von lipidhaltigen Zellmembranen, zeigt dieses erhöhten oxidativen Stress an. Vergleichbare Ergebnisse lieferten Untersuchungen an Embryonen des Zebrafisches (*Danio rerio*), bei denen die Exposition mit C₆₀-Aggregaten von durchschnittlich 100 nm Größe ein

perikardiales Ödem, eine verzögerte Larvalentwicklung und eine reduzierte Schlupfrate hervorrief. Hydroxylierte C₆₀-Körper zeigten keine akute Toxizität. Da nach Zusatz eines Antioxidants die toxischen Effekte deutlich abfielen, gehen die Autoren von oxidativem Stress als Wirkmechanismus aus (Zhu et al 2007).

Bei einer Zusammenstellung der Zytotoxizität von C₆₀-Partikeln in Laborexperimenten mit Zellkulturen zeigten sich sehr unterschiedliche Ergebnisse, welche von nicht feststellbaren Effekten bis zu toxischen Effekten bei sehr niedrigen Konzentrationen reichten. Bisher zeichnet sich ab, dass die Unterschiede im Zelltyp begründet sind, d.h. dass z.B. selten Effekte bei Versuchen mit Makrophagen festgestellt wurden, dagegen starke Effekte bei Fibroblasten und Tumorzellen (Lewinski et al 2008). Es stellte sich ebenso heraus, dass eine hydrophile Oberflächenbeschichtung der C₆₀-Körper die Zytotoxizität verminderte. Zudem wurde bekannt, dass C₆₀-Körper eine starke antimikrobielle Wirkung besitzen, die mit der von nanopartikulärem Silber vergleichbar ist (Lyon & Alvarez, 2006).

Eine besondere Problematik stellt die Absorptionsfähigkeit von C₆₀-Körpern dar. Diese wurde bisher im Zusammenhang mit der Klärung von schadstoffbelasteten Abwässern diskutiert, muss aber auch im Zusammenhang mit einer Beeinflussung der Toxizität gesehen werden. Baun et al. (2008a) stellten in Versuchen mit dem Wasserfloh *Daphnia magna* fest, dass Schadstoffe wie Methyl-Parathion, Phenanthren und Pentachlorphenol von C₆₀-Körpern absorbiert wurden und die Toxizität dieser Stoffe teilweise verminderte, bzw. erhöhte.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass CNTs und C₆₀-Körper vor allem oxidativen Stress in aquatischen Organismen auslösen können. Hierbei kommt es bei CNTs besonders auf die Formen, Wandstrukturen und Größen sowie Produktionsbedingte Verunreinigungen an, die die Toxizität beeinflussen können. Der Verbleib in der Umwelt ist nicht hinreichend geklärt. Offenbar können CNTs in Abhängigkeit von Form, Größe und Oberflächeneigenschaften sehr lange in wässrigem Milieu als separate Partikel bestehen bleiben. Der Einsatz von CNTs und Fullerenen/ C₆₀-Körper werden bisher in Antifoulingsystemen zur Stabilisierung/ Versteifung der Matrix erforscht, um eine höhere mechanische Belastbarkeit z.B. bei Silikon zu erzielen (www.ambio.org). Bislang sind noch keine Marktprodukte bekannt geworden, die CNTs oder C₆₀-Körper enthalten.

7.3 Siliziumdioxid

Über die Ökotoxikologie von nanopartikulärem Siliziumdioxid liegen sehr wenige Arbeiten vor, obwohl es schon seit Jahrzehnten eingesetzt wird. Bisher wurden zwei Arbeiten zur Ökotoxizität von nanopartikulärem Siliziumdioxid an Algen gefunden. In einer Untersuchung konnten van Hoecke et al. (2006) zeigen, dass zwei Produkte mit einer durchschnittlichen

hydrodynamischen Größe von 12,5 bzw. 27,0 nm toxisch auf die Grünalge *Pseudokirchneriella subcapitata* wirkten (EC_{20} 18,2 bzw. 27,9 mg/l). Die Ergebnisse zeigten, dass kleinere Partikel eine stärkere Toxizität besitzen. In ultrastrukturellen Untersuchungen an den Algenzellen zeigte sich, dass die Siliziumpartikel nicht in die Zellen aufgenommen wurden, sondern sich an die Zellwand hefteten und in eine bisher nicht geklärte Interaktion mit der Zellwand traten. Hoecke et al. (2006) führten die Versuche nach der OECD-Richtlinie 201 durch.

Vergleichbare Ergebnisse erzielten Fujiwara et al. (2008), die in Versuchen mit der Grünalge *Chlorella kessleri* eine starke Zunahme der Toxizität bei Abnahme der Partikelgröße beobachteten. Die IC_{50} -Werte für Partikel von 5 nm Größe lagen bei 0,8 mg/l, von 26 nm bei 7,1 mg/l und von 78 nm bei 9,1 mg/l. Im Gegensatz zu der vorher zitierten Arbeit, konnten Siliziumdioxidpartikel in den Algenzellen beobachtet werden. Es liegen keinerlei Arbeiten über das Vorkommen und die Auswirkung von nanopartikulärem Siliziumdioxid in natürlichen Gewässern vor.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Ökotoxizität von nanopartikulärem Siliziumdioxid noch nicht hinreichend geklärt ist. Zum Verbleib in der Umwelt liegen bis dato keine Untersuchungen vor. Nanopartikuläres Siliziumdioxid wird bisher als Additiv in Antifoulingsystemen eingesetzt, um eine größere Festigkeit der Matrix zu erzielen.

7.4 Titandioxid

Titandioxid wurde bisher in Antifoulingsystemen zu einem geringen Teil als Pigment eingesetzt und wird nun in nanopartikulärer Form als Additiv oder auch Co-Biozid verwandt. Nanopartikuläres Titandioxid ist nach Einwirkung von UV-Licht photokatalytisch wirksam, indem es Sauerstoffradikale bildet. Es wird daher vorwiegend in bioziden Anwendungen eingesetzt, die unter UV-Einfluss stehen, wie z.B. Fassadenfarben, um dort eine Algenbildung zu verhindern. Doch seit einigen Jahren ist nanopartikuläres Titandioxid auch in Unterwasserbeschichtungen enthalten.

Nanopartikuläres Titandioxid wird in unterschiedlichen Größen eingesetzt, als Anatase (Mineralmodifikation des Titandioxids) werden Partikelgrößen von 25 nm und 100 nm benutzt.

Zu den auftretenden Partikelgrößen im wässrigen Milieu sei hier eine Untersuchung von Long et al. (2006) angeführt, die bei steigender Konzentration zunehmende Partikelgrößen und stabile Agglomerationen in Nährlösungen für Zellkulturen nachwies (Tabelle 6). Auch bei Vorliegen wesentlich größerer Partikel wurden toxische Phänomene wie oxidativer Stress bei neuronalen Zellen nachgewiesen. Hinsichtlich des real auftretenden

Partikeldurchmessers von Titandioxidpartikeln kamen Adams et al. (2006) zu ähnlichen Ergebnissen.

Tab. 6: Ursprüngliche und nach 30 min vorhandene Mittelwerte der Durchmesser von Titandioxidpartikeln (Degussa P25 TiO₂) in physiologischen wässrigen Nährmedien HBSS oder DMEM (HBSS = Hank's Basic Salt Solution and DMEM = Dulbecco's Modified Eagle's Medium (verändert nach Long et al. 2006)).

	Hydrodynamischer Durchmesser (nm)	
TiO₂ Konzentration	Versuchsbeginn: Durchschnittlicher Partikeldurchmesser Standardabweichung bei 3 Messungen	Nach 30 min: Durchschnittlicher Partikeldurchmesser Standardabweichung bei 3 Messungen
5 ppm	500 ± 3	826 ± 69
10 ppm	590 ± 3	1164 ± 85
20 ppm	865 ± 32	1284 ± 57
30 ppm	992 ± 19	1316 ± 68
80 ppm	1570 ± 20	2090 ± 180
120 ppm	1350 ± 30	2368 ± 163

Bisherige Untersuchungen an aquatischen Organismen ergaben, dass nach Aktivierung durch UV-Strahlung, aber in abgeschwächter Form auch ohne vorherige Aktivierung eine Wachstumshemmung bei Algen (EC₅₀ 40mg/L) und eine Immobilisierung bei Wasserflöhen (EC nicht bestimmt) beobachtet werden konnte (Hund-Rinke & Simon 2006; Lovern & Klaper 2006). Die Untersuchungen von Hund-Rinke & Simon (2006) wurden nach folgenden Standardmethoden durchgeführt:

- Grünalge *Desmodesmus subspicatus*, ISO 8692, OECD 201, DIN 38412-33
- Flohkrebs *Daphnia magna*, ISO 6341, OECD 202, DIN 38412-30.

Die Untersuchungen von Lovern & Klaper (2006) wurden mit dem Flohkrebs *Daphnia magna* nach der US-EPA Richtlinie 2024 durchgeführt.

Aruoja et al. (2009) untersuchten unter Anwendung des OECD Tests 201 zur Wachstums Inhibierung von Algen die Effekte von nanopartikulärem Titandioxid auf die Mikrogrünalge *Pseudokirchneriella subcapitata*. Agglomeriertes Titandioxid erwies sich als weniger toxisch (EC₅₀ = 35,9 mg Ti/L) als die nanopartikuläre Form (EC₅₀ = 5,83 mg Ti/L). Ebenso lagen die NOEC-Werte für agglomeriertes Titandioxid mit 10,1 mgTi/L höher als die für nanopartiku-

läres Titandioxid mit 0,98 mg Ti/L. Das nanopartikuläre Titandioxid bildete charakteristische, größere Aggregate, welche die Algenzellen umhüllten und nach Ansicht der Autoren zu der erhöhten Toxizität beitrugen.

In einer anderen Untersuchung konnten dagegen keine toxischen Effekte von nanopartikulärem Titandioxid bis zu Konzentrationen von 20g/L bei einer Bakterienart (*Vibrio fischeri*) und einem Kleinkrebs (*Thamnocephalus platyurus*) festgestellt werden (Heinlaan et al 2008). In diesen Studien wurde keine Bestimmung der real vorliegenden Partikelgrößen vorgenommen.

In einem Experiment mit Regenbogenforellen (*Oncorhynchus mykiss*) untersuchten Frederici et al. (2007) die Auswirkungen von „Aeroxide“ P25 (Evonik, 2007) Titandioxidpartikeln mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 21 nm und Oberflächen von $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$. Mögliche Verunreinigungen wurden überprüft, aber nicht festgestellt. Nach 14 Tagen wurden bei den Fischen Schwellungen der Kiemen (Ödeme der sekundären Kiemenlamellen, Hyperplasien der primären Lamellen) und eine Verringerung der Aktivität der ATPase (ein Enzym, das den Ionenaustausch in den Kiemen fördert) festgestellt. In den Kiemen wurde ein Anstieg, in der Leber ein Absinken des Glutathiongehalts beobachtet. Die Erhöhung des Glutathions in der Kieme wurde als Ergebnis des direkten Kontakts mit dem nanopartikulären Titandioxid interpretiert. Das Absinken des Glutathiongehalts in der Leber wurde als Überforderung der Glutathionreserven angesehen, welche nicht mehr in der Lage waren, den oxidativen Stress zu verhindern. Oxidativer Stress wird als basaler toxischer Mechanismus von nanopartikulärem Titandioxid angesehen (Long et al. 2007). Die real im Aquarienwasser auftretenden Partikelgrößen oder Agglomerationen wurden in der Untersuchung von Frederici et al. nicht erfasst.

Im Gegensatz zu den meisten nanopartikulären Substanzen liegen für Titandioxid Abschätzungen zum Verbleib in der Umwelt vor. In einer Abschätzung des Lebenszyklus von nanopartikulärem Titandioxid im Süßwasser errechneten Nowack et al. (2007) und Müller & Nowack (2008) PEC-Werte (predicted environmental concentration) von 0,7 – 16 µg/l, die damit nahe oder sogar oberhalb der PNEC-Werte (predicted no effect concentration) für nanopartikuläres Titandioxid von <1 µg/l liegen. In einer Arbeit über den Verbleib von Titandioxidpartikeln in den Größen von 25 nm und 100 nm konnten Ottoufelling et al. (2006) in einem Mikrokosmosexperiment für simuliertes kalkreiches Süßwasser zeigen, dass diese Partikel sedimentieren und vom Biofilm absorbiert werden.

7.5 Silber

Silber wird schon seit langer Zeit als bakterizider Wirkstoff in der Medizin oder in der Wasseraufbereitung eingesetzt. Die Wirksamkeit von Silber als Biozid beruht auf der Freisetzung von biologisch aktiven Silber-Ionen (Ag^+) aus metallischem Silber, Silberverbindungen wie Silbernitrat oder aus nanokristallinem Silber (Lansdown 2007). Der Einsatz von nanopartikulärem Silber beruht auf dem generell auftretenden Effekt, dass die Oberfläche von Silber-Nanopartikeln größer ist als die von größeren Silberpartikeln.

Nanopartikuläres Silber ist chemisch reaktiver, ionisiert leichter als bei dem Einsatz größerer Partikel und soll daher stärker antibakteriell wirken. In medizinischen Anwendungen wie in der Beschichtung von Harnröhrenkathetern wird mit Leachingraten von 250 – 350 $\text{ng/cm}^2/\text{Tag}$ nanopartikulärem Silber gearbeitet. Die Nanopartikel des Silbers besitzen einen Durchmesser von 10 – 15 nm (Lok et al 2006). Ähnliche Leachingraten sind auch für den Antifoulingbereich anzunehmen, um eine Biofilmbildung zu verhindern.

In aquatischen Systemen liegt Silber überwiegend als Silbersulfid- und Silberchlorid-Komplexe in Abhängigkeit vom Gehalt an gelöstem organischen Kohlenstoff in Größen von >400 nm oder als Kolloid < 450 nm vor (Andren & Bober 2002). Ökotoxikologische Untersuchungen zeigen, dass Silber(I)Ionen nur zu einem geringen Teil bioverfügbar sind und sich an Zelloberflächen heften oder von diesen aufgenommen werden.

Hussain et al. (2005) zeigten bei Säugetieren, dass Silber-Nanopartikel reaktive Sauerstoffspezies (ROS: von engl. reactive oxygen species) produzieren und diese zu oxidativem Stress führen. Die Produktion von ROS können Entzündungen verursachen und somit Proteine, Membranen und die DNA schädigen. Die ROS-Produktion wird als Schlüssel-Mechanismus für die Toxizität von Nanomaterialien angesehen (Nel et al. 2006). Auch bei natürlichen Stoffwechselprozessen werden ständig reaktive Sauerstoffspezies frei, welche aber vom Organismus mithilfe von Antioxidantien wie Vitamin C oder dem Glutathion-Redoxsystem abgefangen werden (Klaassen 2001). Wird dieses System durch zu viele ROS erschöpft, kommt es zu pathologischen Effekten.

Im Süßwasser sind deutlich höhere Konzentrationen an frei verfügbaren Silberionen zu messen als im Salzwasser (Andren & Bober 2002). Für Fische ist Silber im Süßwasser wesentlich toxischer als Kupfer oder Cadmium. Seine molekulare toxische Wirkung ist aber der des Kupfers sehr ähnlich und basiert vor allem auf einer Störung der Osmoregulation (Hogstrand & Wood 1998). Silber-Nanopartikel unterschiedlicher Größe (35 nm und 100 nm) zeigten in Laborversuchen (Laban et al. 2006) gegenüber Embryonen der Dickkopf-Elritze (*Pimephales promelas*) eine toxische Wirkung (LC_{50} 9,4 bzw. 10,6 ppm), ähnlich wie Kupfer. In einer Arbeit mit einer Süßwasseralge (*Chlamydomonas reinhardtii*) untersuchten Navarro et al. (2006) die Wirkung von nanopartikulärem Silber mit einer durchschnittlichen Größe von 40 nm (10 – 200 nm im Medium). Es konnte gezeigt werden, dass die Toxizität auf freigesetzten Silberionen und einer direkten Interaktionen mit den Algenzellen beruhte.

Nielsen et al. (2008) beobachteten, dass nanopartikuläres Silber unter Laborbedingungen akut toxische Effekte auf Spermatozoide einer Braunalgenart (*Fucus serratus*) auslöst und den Befruchtungserfolg signifikant reduzieren kann.

Die Bedeutung der Oberflächenvergrößerung bei abnehmender Partikelgröße konnten Rosenkranz et al. (2008) an Versuchen mit Flohkrebse (*Daphnia magna*) aufzeigen. In einer Studie, in der nanopartikuläres Silber in Größen von 35 nm ($50\text{m}^2/\text{g}$) und 600 nm ($1,2\text{m}^2/\text{g}$) eingesetzt wurde, war die Toxizität positiv mit der abnehmenden Partikelgröße und zunehmenden Oberfläche korreliert.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die ökotoxische Wirkung von nanopartikulärem Silber vor allem auf der stärkeren Freisetzung von Ionen im Vergleich zu agglomeriertem Silber bei gleicher eingesetzter Masse beruht. Zudem kann nanopartikuläres Silber oxidativen Stress auf der Zellebene auslösen, welches auch für aquatische Organismen der Fall ist. Von entscheidender Bedeutung für die Ökotoxizität von nanopartikulärem Silber ist zudem die Größe und Form der Partikel. Dieser Zusammenhang ist bisher nicht hinreichend geklärt. Nanopartikuläres Silber wird in einigen Antifoulingprodukten auf dem Sportbootmarkt als Biozid in Nanoversiegelungen eingesetzt.

7.6 Kupfer

Kupfer kommt ähnlich wie Silber im aquatischen Milieu überwiegend komplexiert vor und seine Bioverfügbarkeit wird entscheidend von Parametern wie pH-Wert, Gehalt an gelöstem organischen Kohlenstoff, Härte und Salinität gesteuert (Meyer et al. 2007; Brooks et al. 2007a und b). Es wird davon ausgegangen, dass die Menge an bioverfügbaren Ionen umso geringer ist, je höher der Anteil an gelöstem organischem Kohlenstoff ist. Bilinova et al. (2008) wiesen nach, dass dieses auch für nanopartikuläres Kupfer gilt. Die Toxizität von nanopartikulärem Kupferoxid und Kupfersulfat sank mit zunehmendem Gehalt an organischer Substanz. Bilinova et al. (2008) führten die Bioassays mit folgenden Organismen und nach folgenden Standardmethoden durch:

- Flohkrebs *Daphnia magna*, OECD 202
- Biberschwan-Feenkreb *Thamnocephalus platyrus*, Thamnotoxkit F
- Ciliat *Tetrahymena thermophila*, Protoxkit F.

Gleichzeitig liegen zahlreiche Untersuchungen darüber vor, dass Metallionen wie Kupfer über eine Bindung an der Zelloberfläche oder über eine Aufnahme in die Zelle toxisch wirken (de Schamphelaere et al. 2005). Ihre Wirkung beruht – ähnlich wie bei Silber – auf der Störung der Osmoregulation.

In einer Studie zur Erfassung der Unterschiede zwischen der Toxizität von agglomeriertem und nanopartikulärem Kupfer untersuchten Chen et al. (2006) die Wirkung von Kupfer in Abhängigkeit von der Partikelgröße. Es handelt sich hier um Untersuchungen an Mäusen, denen Kupferpartikel unterschiedlicher Größe über die Nahrung verabreicht wurden. Auch wenn diese Studie nicht direkt auf aquatische Organismen übertragbar ist, liefert sie Angaben zur Größe, der spezifischen Oberfläche und Partikel-Anzahl pro Gramm der unterschiedlichen Kupferpartikel, die direkt mit der Toxizität korreliert sind (Tabelle 7). Es stellte sich heraus, dass die kleinste Partikelgröße (Kupferionen mit 0,072 nm) die stärkste Toxizität aufwies.

Chen et al. (2006) führten ihre Versuche nach der OECD Richtlinie 425 und einer konventionellen Methode (Karber) durch.

Bei aquatischen Organismen sind vor allem die freien Kupferionen für die toxischen Auswirkungen relevant, da diese mit der Zelloberfläche in Kontakt treten oder in die Zelle eindringen können (de Schamphelaere et al. 2005, Miao & Wang 2007).

Tab. 7: Partikelgröße, spezifische Oberfläche, Anzahl der Partikel/g, letale Dosis (LD50 entspricht der Dosis, bei der 50% der Individuen der Testspezies – hier Maus -sterben) für Mikrokupfer, Nanokupfer und Kupferionen (nach Chen et al. 2006)

Partikelgröße	Spezifische Oberfläche [cm ² /g]	Partikel-Anzahl/g	LD50 [mg/kg]
Mikro-Kupfer (17,000 nm)	399	44	>5000
Nano-Kupfer (23.5 nm)	295.000	1.7×10^{10}	413
(CuCl ₂ ·2H ₂ O) Kupfer-Ion (0.072 nm)	610.000	9.4×10^{15}	110

Heinlaan et al. (2008) stellten ähnliche Effekte wie Chen et al. (2006) bei einer Bakterien- und zwei Krebsarten fest, bei denen die EC₅₀ von granulärem Kupfer über nanopartikulärem Kupfer zu ionisiertem Kupfersulfat deutlich anstieg (Tabelle 8).

Tab. 8: Akut toxische Effektkonzentrationen (EC₅₀) von granulärem, nanopartikulärem und ionisiertem Kupfer auf eine Bakterienart und zwei Krebsarten (nach Heinlaan et al. 2008)

	EC ₅₀ [mg/l]		
Spezies	Granuläres Kupfer	Nanopartikuläres Kupfer	Kupfersulfat

<i>Vibrio fischeri</i>	3.811	79	1,60
<i>Daphnia magna</i>	165	3,2	0,17
<i>Thamnocephalus platyurus</i>	95	2,1	0,08

In einer Untersuchung zur Wachstumshemmung bei der Mikrogrünalge *Pseudodickkirkneriella subcapitata* unter Anwendung des OECD Tests 201 stellten Aruoja et al. (2009) fest, dass nanopartikuläres Kupferoxid toxischer war als in seiner agglomerierten Form. Die entsprechenden NOEC-Werte lagen bei 0,42 mg Cu/l und 8,03 mg Cu/l. Zudem stellten sie fest, dass nanopartikuläres Kupfer 141-fach mehr bioverfügbar war als agglomeriertes Kupfer.

In einer sehr detaillierten Studie untersuchten Griffitt et al. (2007) Kupfersulfat und Kupfer-Nanopartikel in einer ursprünglichen Größe zwischen 80 und 450 nm in ihrer Wirkung auf den Zebrafisch (*Danio rerio*). Die eingesetzten Nano-Kupferpartikel aggregierten in dem Versuchswasser teilweise, so dass effektiv Partikel von <100 nm bis > 1000 nm vorlagen. Die Konzentration des gelösten Kupfers lag bei $0,19 \pm 0,05$ mg/l. Die akute Toxizität lag für Kupfersulfat mit einem LC_{50} von 0,25 mg/l nach 48 Stunden deutlich höher als bei nanopartikulärem Kupfer mit einem LC_{50} von 1,56 mg/l. Sowohl Kupfersulfat als auch nanopartikuläres Kupfer induzierten Schäden in der Kieme in Form von Epithelzellproliferationen und Ödemen. Zudem reduzierten beide Substanzformen die Aktivität der Natrium-Kalium-ATPase, welches zu einer Störung der Osmoregulation führte.

Neben diesen Effekten konnte beobachtet werden, dass nanopartikuläres Kupfer wesentlich stärker einige Gene, über die Detoxifizierungsproteine gebildet werden, aktivierten als gelöstes Kupfer und ebenso stärker oxidativen Stress auslösten. Die Autoren schließen daraus, dass die spezielle Toxizität von nanopartikulärem Kupfer nicht allein über die Löslichkeit und die damit verbundenen frei verfügbaren Kupferionen erklärbar ist. Bei Mammaliern wird, wie oben angeführt, die erhöhte Toxizität von nanopartikulärem Kupfer auf die leichtere Ionisierbarkeit zurückgeführt (Chen et al. 2006). Diese wiederum führt zu einer umfassenden Verbreitung des Kupfers an alle Organe. Wieweit dieses auch für aquatische Vertebraten und Invertebraten gilt, ist bisher nicht geklärt.

Da einzelne Kupferionen kleiner sind als nanopartikuläres Kupfer, stellen sich mehrere Fragen für die beobachteten toxischen Effekte:

- beruht die Toxizität ausschließlich auf den freigesetzten Kupferionen?

- werden beim Einsatz von nanopartikulärem Kupfer mehr Ionen pro Gramm freigesetzt?
- besitzt nanopartikuläres Kupfer andere toxische Eigenschaften als Kupferionen (Erzeugung reaktiver Sauerstoff-Spezies)?

Bisher liegen keine Publikationen über das Vorkommen, den Verbleib und die Effekte von nanopartikulärem Kupfer in natürlichen Gewässern vor.

Ähnlich wie für Silber gilt, dass nanopartikuläres Kupfer leichter ionisiert werden kann und daher seine toxische Wirkung bei gleicher eingesetzter Masse erhöht ist oder aber ein geringerer Kupferanteil eingesetzt werden kann, um die gleiche Wirkung zu erzielen. Kupfer ist zurzeit das am häufigsten eingesetzte Antifoulingbiozid und in ca. 80% der Markt-Produkte zu finden. Auf Grund der enorm gestiegenen Kupferpreise dürfte der Einsatz von nanopartikulärem Kupfer, welches in geringeren Mengen zugesetzt werden kann, um eine Bewuchs verhindernde Wirkung zu erzielen, in Zukunft zunehmen. Falls Kupfer als Antifoulingbiozid im Rahmen des Zulassungsverfahrens der EU-Biozid-Richtlinie positiv bewertet werden wird, wird der Einsatz von Kupfer in Antifoulingssystemen weiter auf hohem Niveau bleiben. Wenn auch nanopartikuläres Kupfer als Biozid zugelassen werden wird, wird dies voraussichtlich zu einem bisher nicht abschätzbaren Ersatz des agglomerierten Kupfers als Biozid führen.

7.7 Zink

Die Toxizität von Zink auf aquatische Organismen ist relativ gut bekannt. Bei Fischen und auch Krebsen verändert Zink die Kalzium-Aufnahme und führt so zu einem Kalziummangel. Die Toxizität steigt mit steigendem pH-Wert und abnehmender Wasserhärte (Meyer et al. 2007), welches vor allem durch eine höhere Löslichkeit von Zink bei steigendem pH verursacht wird.

Ähnlich wie für andere Metalle ist die Menge des gelösten und damit bioverfügbaren Zinks stark abhängig von der Konzentration an reaktivem Kohlenstoff, so dass in natürlichen Gewässern Zink überwiegend komplexiert vorliegt. Im Gegensatz zu Studien mit agglomeriertem Zink konnten aber Bilinova et al. (2008) keine direkte Beziehung zwischen dem Gehalt an organischem Kohlenstoff und der Toxizität des nanopartikulären Zink in Untersuchungen mit dem Einzeller *Tetrahymena thermophila*, den Kleinkrebsen *Daphnia magna* und *Thamnocephalus platyurus* sowie der Bakterienart *Vibrio fischeri* feststellen. Bilinova et al. (2008) führten die Bioassays mit folgenden Organismen und nach folgenden Standardmethoden durch:

- Flohkrebs *Daphnia magna*, OECD 202

- Biberschwanz- Feenkrebs *Thamnocephalus platyurus*, Thamnotoxkit F
- Ciliat *Tetrahymena thermophila*, Protoxkit F.

In einer ausführlichen Untersuchung untersuchten Franklin et al (2007) die unterschiedliche Toxizität von Zinkchlorid, granulärem Zink und nanopartikulärem Zink auf die Süßwasseralge *Pseudokirchneriella subcapitata*. Die eingesetzten Nanopartikel besaßen eine Größe von 30 nm und wurden als Pulver sowie als wässrige Lösung mit 2% Nonylphenolethoxylat eingesetzt. Nach Ansetzen der Versuchslösungen (pH 7,5) unter Zuhilfenahme von Ultraschallbehandlung wurden nach 72 Stunden Partikelgrößen von 178 - 3770 nm (Zinkpulver) und 73 - 3140 nm (Zinklösung) gemessen. Die Löslichkeit des granulären Zinks und des nanopartikulären Zinks waren fast gleich. Auf der Basis der Zink-Gesamtkonzentration war die Toxizität von Zinkpulver, Zinkchlorid und nanopartikulärem Zink sehr ähnlich und resultierte in einem 72-Stunden-IC₅₀ (Inhibition Concentration) von 49 bzw. 69 µg Zn/l. Die Toxizitätseffekte konnten mit der Menge des gelösten Zinks erklärt werden. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen Aruoja et al. (2009), die feststellten, dass die Toxizität von nanopartikulärem Zinkoxid und agglomerierten Zinkoxid sich kaum unterschieden. Die Untersuchungen wurden an derselben Mikroalge durchgeführt und erfolgte unter Anwendung der OECD-Richtlinie 201.

In einer Studie von Adams et al. (2006) zur Wirkung von Zink auf den Kleinkrebs *Daphnia magna* wurde nanopartikuläres Zinkoxid mit Partikelgrößen von 67 nm, 820 nm und 44.000 nm eingesetzt. In der wässrigen Versuchslösung wurden wesentlich größere Partikelgrößen gemessen (Tabelle 9).

Tab. 9: Eingesetzte und in der Versuchslösung gemessene Partikelgrößen in nm (nach Adams et al. 2006)

Nanopartikuläres Metalloxid	Herstellerangabe zur Partikelgröße [nm]	Größenbereich der Partikel in Lösung [nm]	Durchschnittliche Partikelgröße in der Lösung [nm]
ZnO	67	420 – 640	480
	820	570 – 810	780
	44.000	1.000 – 13.000	4.000
TiO₂	66	175 – 810	330
	950	240 – 460	320
	44.000	1.000	1.000

ZnO führte bei Konzentrationen von 0,5 und 0,2 mg/kg zu 100% bzw. 73% Mortalität der Krebse. Die Toxizität war für alle eingesetzten Partikelgrößen gleich. Nach Aktivierung mit UV-Strahlung stieg die Toxizität von Zinkoxid an.

Heinlaan et al. (2008) verglichen die Wirkung von granulärem und nanopartikulärem Zinkoxid und ionischem Zink aus Zinksulfat auf Bakterien und Kleinkrebsen (Tabelle 10). Gegenüber dem Bakterium war die Toxizität des Zinkkations am höchsten, gegenüber den Kleinkrebsen die des nanopartikulären Zinkoxids.

Die Fischtoxizität von granulärem und nanopartikulärem Zinkoxid wurde am Zebraabärbling (*Danio rerio*) von Zhu et al. (2008) untersucht. Es stellte sich heraus, dass Lösungen beider Formen Mortalitäten hervorriefen. Es wurden LC₅₀ (96 Stunden) von 1,79 mg nZn/l und 1,55 mg gZn/l bestimmt. Eine Reduktion der Schlupfraten wurde mit EC₅₀ (96 Stunden) bei 2,065 mg nZnO und 2,066 mg/l gZnO bestimmt. Neben diesen Effekten traten bei Bärblings-Larven zudem Ulzerationen (Geschwüre) der Haut auf.

Es liegen bisher keine Untersuchungen zur Quantifizierung und Auswirkung von nanopartikulärem Zinkoxid in natürlichen Gewässern vor.

Tab. 10: Vergleichende Toxizität von granulärem Zinkoxid, nanopartikulärem Zinkoxid und Zinkionen als EC₅₀ (Nach Heinlaan et al 2008)

Spezies	Granuläres Zinkoxid EC ₅₀ [mg/l]	Nanopartikuläres Zinkoxid EC ₅₀ [mg/L]	Zinksulfat als Zn ⁺ EC ₅₀ [mg/L]
<i>Vibrio fischeri</i>	1,8	1,9	1,1
<i>Daphnia magna</i>	8,8	3,2	6,1
<i>Thamnocephalus platyurus</i>	0,24	0,18	0,98

Offenbar ist bei nanopartikulärem Zink die Freisetzungsrates von Zinkionen höher gegenüber der granulierten bzw. agglomerierten Form bei vergleichbaren Zinkkonzentrationen. Die toxische Wirkung beruht vor allem auf den freigesetzten Ionen. Zudem gibt es Hinweise auf weitere toxische Potenziale von nanopartikulärem Zink, die bisher noch nicht hinreichend erforscht sind. Zinkoxid wird bislang in Antifoulingssystemen als Co-Biozid und zur Erosionskontrolle als Additiv zu gesetzt. Beide Funktionen können auch mit nanopartikulärem Zinkoxid erreicht werden, zumal dieses wesentlich homogener in der Matrix verteilt werden kann als granuläres Zinkoxid. Zurzeit sind keine Marktprodukte bekannt, in denen nanopartikuläres Zinkoxid eingesetzt wird. Es wird aber von der chemischen Industrie als Biozid bzw. Additiv angeboten.

8 Schlussfolgerungen

8.1 Ergebnisse Marktrecherche

Für den Sportboot- und den professionellen Schifffahrtsbereich werden zahlreiche nanotechnologische Produkte auf dem Markt angeboten. Diese sind weitgehend auf dem Sportbootsektor zu finden, eine geringere Anzahl wird bisher für die professionelle Schifffahrt angeboten. Die nanotechnologischen Beschichtungen im Sportbootbereich zur Bewuchshemmung und/ oder zur Minderung des Reibungswiderstands zählen überwiegend zu den sogenannten Nanoversiegelungen. Es handelt sich hierbei um monomolekulare oder multimolekulare Schichten, die aus sich selbstorganisierenden Einzelschichten (self-assembling monolayers) bestehen. Für die meisten Sportbootprodukte waren trotz Nachfrage weder Technische Produktblätter noch Sicherheitsdatenblätter zu erhalten. Dieses gilt insbesondere für Firmen, die bisher auf dem Schiffsfarbenmarkt nicht vertreten waren. Dagegen halten die auf diesem Markt etablierten Firmen Produkt- und Sicherheitsdatenblätter bereit. Gleiches gilt für die Anbieter von Produkten für die professionelle Schifffahrt. Dennoch werden in allen bislang zur Verfügung gestellten Datenblättern von Beschichtungssystemen die eingesetzten Nanopartikel nicht spezifiziert.

Neben nanotechnologischen Beschichtungen für den Endverbraucher werden für die Beschichtungsstoffhersteller, Nanopartikel für die Formulierung von Antifoulingprodukten angeboten. Hierzu zählen Biozide wie nanopartikuläres Kupfer, Zink und Silber und Additive wie Siliziumdioxid und Titandioxid. In den Technischen Merkblättern und den Sicherheitsdatenblättern für diese Komponenten werden die Nanopartikel sehr genau spezifiziert.

Alle Antifoulingprodukte mit Nanopartikeln für den Sportbootmarkt, die in dieser Studie genannt werden, sind als biozidfreie Produkte und als umweltfreundliche Alternative zu den bisherigen biozidhaltigen Antifoulingbeschichtungen ausgelobt worden, obwohl sie teilweise Biozide enthalten. Soweit es sich um Nanoversiegelungen handelt, ist die Biozidfreiheit nachvollziehbar. Wird als Bestandteil nanopartikuläres Silber angegeben, ist zu vermuten, dass dieses als Biozid eingesetzt wird. Ist dies der Fall, und beruht die Wirkung der Antifoulingbeschichtung auf der Freisetzung von biozid wirkenden Nanopartikeln, handelt es sich

nach der Definition der EU-Biozid-Richtlinie um Biozid-Produkte. Diese bedürfen in Deutschland einer Zulassung und aktuell schon einer Kennzeichnung.

8.2 Zusammenfassung der Eintragspfade in die Umwelt

Für die genannten Expositionspfade existieren bisher weder exakte Angaben über das Verhalten der freigesetzten Nanopartikel, z.B. Größe und Beständigkeit der Ursprungspartikel und Agglomerationsfähigkeit zu größeren Einheiten noch Angaben zur Reaktion mit biologischen Membranen, Absorption, Resorption und Metabolismus. Zudem bestehen bisher kaum Möglichkeiten, mit klassischer chemischer Analytik Nanopartikel in aquatischen Kompartimenten und Organismen nachzuweisen, bzw. klare Ursache-Wirkungsbeziehungen ihrer toxischen Effekte herzustellen (Maynard et al. 2006).

Einträge von Nanopartikeln und Nanomaterialien in die Umwelt sind über alle hier betrachteten "Lebensphasen" möglich:

a) Applikation/ Entschichtung

Bei fast allen Sportbootprodukten bleibt weitgehend unklar, aus welchen Elementen und Anordnungen die enthaltenen Nanopartikel bestehen und welche Risiken ihre Verarbeitung und Anwendung durch den Anwender haben könnte.

Wie oben dargestellt, ist voraussichtlich eine orale Aufnahme durch Inhalation bei der Applikation, die im "do-it-yourself" Bereich hauptsächlich durch Streichen, Rollen und Polieren vorgenommen wird, nicht der wichtigste Expositionspfad. Dagegen kann es bei Entschichtungen durch Abschleifen zur Inhalation und relevanten Expositionen mit den Beschichtungswerkstoffen kommen, die von humantoxikologischer Relevanz sind und nur in seltenen Fällen zu einer Belastung der Oberflächengewässer führen. Relevant ist dagegen das Reinigen/Abwaschen der Sportbootrümpfe, wenn die Boote nach der Saison aus dem Wasser genommen und mit einem Hochdruckwaschgerät gereinigt werden. Theoretisch geschieht dieses auf einem dafür vorgesehen Waschplatz mit entsprechenden Auffangvorrichtungen für das Waschwasser. Da aber der Andrang zum Ende der Saison sehr groß ist und das „Abwassern“ sich auf wenige Wochenenden konzentriert, werden Boote auch außerhalb der Waschplätze gewaschen. Hierdurch kann es zu einem erheblichen Eintrag von Antifoulingbeschichtungen in die benachbarten Oberflächengewässer oder den Untergrund kommen. Gleiches gilt ebenso für Beschichtungssysteme mit inkorporierten nanopartikulären Substanzen.

In der professionellen Schifffahrt wird wie oben dargestellt die Applikation im Airless-Spray-Verfahren ausgeübt. Hierbei kann es sowohl zu Inhalationen als auch zu Einträgen in die Gewässer durch Verwehungen kommen. Entschichtungen in der professionellen Schifffahrt werden überwiegend durch Granulatstrahlen oder Höchstdruckwasserstrahlen vorgenommen. Bei beiden Verfahren kann es je nach Rückhaltemaßnahmen der jeweiligen Werft zu Einträgen in die Gewässer kommen. Dieses ist von Werft zu Werft sehr unterschiedlich. Wie die Untersuchungen zur Belastung der Gewässer mit herkömmlichen Antifoulingbioziden gezeigt haben, ist die Entschichtung/ Reinigung von Antifoulingssystemen je nach Rückhalte-technik der zweitwichtigste Expositionspfad.

Die Darstellung von Untersuchungen zur möglichen Freisetzung von Nanopartikeln durch Applikation oder Entschichtung von Nanoversiegelungen war aber nicht Gegenstand der vorliegenden Studie.

b) Verwendung / "service-life", Nutzungsdauer

Aus dem applizierten Antifoulingssystem kommt es bei erodierenden biozidhaltigen Beschichtungen bestimmungsgemäß zu einer Freisetzung aller Beschichtungskomponenten einschließlich der nanopartikulären Substanzen. Bei nicht erodierenden, biozidhaltigen Beschichtungssystemen kommt es bestimmungsgemäß zur Freisetzung der nanopartikulären Biozide. Bei nicht erodierenden biozidfreien nanotechnologischen Beschichtungssystemen kommt es nicht zu einer bestimmungsgemäßen Freisetzung nanopartikulärer Inhaltsstoffe, sondern mit dieser ist nur bei mechanischem Abrieb oder Beschädigungen zu rechnen. Daher stellt für erodierende, biozidhaltige Antifoulingssysteme der bestimmungsgemäße Einsatz und Gebrauch den Hauptbelastungspfad für die Gewässer dar. Dieses gilt ebenso für Systeme, in denen nanopartikuläre Substanzen als Bindemittel, Additive oder Biozide enthalten sind.

8.3 Zusammenfassende Erkenntnisse zur Ökotoxikologie von Nanopartikeln im Antifoulingbereich

Entgegen einem anfänglichen Mangel an experimentellen, ökotoxikologischen Arbeiten über die Auswirkungen von Nanopartikel findet zurzeit eine Fülle von Untersuchungen zur Ökotoxikologie von Nanopartikeln statt, die sich in einer stark ansteigenden Anzahl von Publikationen widerspiegelt. Dennoch erfüllt ein Großteil der zitierten Publikationen nicht die Anforderungen hinsichtlich der exakten Bestimmung der untersuchten Nanopartikel und hinsichtlich ihrer ursprünglich vorliegenden und den in wässrigen Medien real vorliegenden Eigenschaften (Crane et al. 2008). Aktuell werden für diese Untersuchungen auf der Ebene

der OECD, Richtlinien erarbeitet, die in Zukunft erlauben sollen, die Validität einer wissenschaftlichen Untersuchung besser beurteilen zu können (OECD 2008b).

Ökotoxikologische Untersuchungen in natürlichen Oberflächengewässern fehlen aber völlig, da es an den analytischen Instrumentarien zur Identifizierung und Quantifizierung der Nanomaterialien bei relevanten Probenmengen fehlt. Gleiches gilt für die Feststellung von pathologischen Effekten auf der Organismen-, Organ- oder Zellebene. Alle bisher publizierten Erkenntnisse beruhen auf experimentellen Studien im Labormaßstab oder Mesokosmos.

Auf der Basis der oben genannten Randbedingungen lässt sich zur Ökotoxizität von Nanopartikeln im Unterwasser-/ Antifoulingbereich folgender Erkenntnisstand formulieren:

- Die eingesetzten Metalle (Kupfer, Silber, Zink) in nanopartikulärer Form werden offenbar schneller/ leichter ionisiert und freigesetzt als aus den agglomerierten Materialien. Ohne eine Freisetzung können sie nicht auf die Zielorganismen wirken. Ihre Wirkung beruht bei reduziertem Mengeneinsatz auf einer höheren Freisetzungsrate von Metallionen aufgrund der größeren Oberfläche von Nanopartikeln im Vergleich zum granulären/ agglomerierten Material. Die aus nanopartikulärem Metall freigesetzten Ionen verhalten sich wie Metallionen aus Mikro- oder Makropartikeln. Dieses wurde für Silber, Kupfer und Zink festgestellt. In diesem Fall könnten bekannte ökotoxikologische Erkenntnisse dieser Metalle auf ihren Einsatz als Nanopartikel übertragen werden.
- Darüber hinaus muss aber davon ausgegangen werden, dass bei Kupfer- und Silber-Nanopartikeln die Toxizität nicht ausschließlich mit der Menge der gelösten Ionen erklärt werden kann. Ein zusätzlicher Faktor kann die Form, die Größe und die Oberflächenstruktur der Nanopartikel sein.
- Unklar bleibt bisher, wieweit nur Metallionen oder auch nanopartikuläres Metall freigesetzt wird.
- Organische Nanopartikel wie z.B. C₆₀- Körper, und Kohlenstoffnanoröhrchen zeigen bisher ein breites und teilweises sehr unterschiedliches Spektrum an ökotoxikologischen Effekten in starker Abhängigkeit vom untersuchten Organismus, Organ und Zelltyp und den Produktionsrückständen in diesen Materialien.
- Es gibt erste Hinweise, dass es bei Nanopartikel keine eindeutige Beziehung zwischen Toxizität und Akkumulation bzw. Biomagnifikation gibt.
- Zusätzlich zu bisher bekannten toxischen Effekten auf der zellulären bzw. molekularen Ebene, wird in fast allen Untersuchungen von oxidativem Stress berichtet, dieser kann durch unterschiedliche Nanopartikel wie Fullerene, Silber, Kupfer, Zink, Titandioxid, Siliziumdioxid ausgelöst werden.

Auf der ökotoxikologischen Ebene existieren momentan nur Einzelstudien an aquatischen Organismen wie selektiven Fisch- und Krebsarten, wobei die Anzahl der Untersuchungen und Publikation stark steigt. Zahlreiche aquatische Organismen des Zooplanktons sind Filtrierer, die Partikel in Nanogröße aufnehmen. Aber auch größere filtrierende Organismen wie Muscheln oder Krebse werden Nanopartikel und/ oder ihre Agglomerate aufnehmen. Dabei mehren sich die Erkenntnisse, dass Nanopartikel auch nach einer Reagglomeration ihre spezifischen (ROS- Bildung, Ionisierbarkeit, Reaktivität) nanopartikulären Eigenschaften nicht immer verlieren (Borm et al. 2006).

Wie oben dargestellt wurde, liegen zur Bioverfügbarkeit und zur tatsächlichen Beschaffenheit von Nanopartikel in natürlichen wässrigen Medien bis dato ebenfalls nur Einzeluntersuchungen im Labor vor. Über die Möglichkeiten eines Abbaus existieren bisher nur einzelne Laborexperimente und Ableitungen (cit. op.).

Über die Frage des Verbleibs, der Stabilität und Reagglomeration von Nanopartikeln wurden nur Einzelveröffentlichungen, wie die über nanopartikuläres Titandioxid (Nowack & Bucheli 2007) oder über nanopartikuläres Silber (Blaser et al. 2008) gefunden.

Der Verbleib von Nanopartikel in natürlichem Seewasser ist soweit nicht untersucht worden. Auf diesem Hintergrund wird von mehreren Autoren auf die Schere zwischen einer zunehmenden Vermarktung von nanotechnologischen Produkten und den Erkenntnislücken in der Ökotoxikologie hingewiesen (Baun et al. 2008b; Handy et al. 2008; Tiede et al. 2008).

8.4 Stellen Nanopartikel und -materialien eine Alternative für biozidhaltige Antifoulings dar?

Die aktuell auf dem Sportbootmarkt befindlichen Produkte können als eine erste Generation nanotechnologischer Systeme bezeichnet werden, die überwiegend auf dem Prinzip einer „Nanoversiegelung“ als einer selbstorganisierenden, einlagigen Beschichtung basieren. Zum jetzigen Stand liegen nur wenige Untersuchungen zur Wirksamkeit der auf dem Sportbootmarkt vorhandenen nanotechnologischen Beschichtungen vor. Die wenigen vorliegenden Produkte ergaben jedoch keine ausreichende Wirksamkeit. Nanoversiegelungen im Sportbootbereich können soweit nicht als Alternative zu den bisherigen biozidhaltigen Produkten angesehen werden. Zum einen auf Grund ihrer geringen Wirksamkeit, zum anderen kann auf Grund der mangelnden Spezifizierung der enthaltenden Nanopartikel keine ökotoxikologische Abschätzung erfolgen.

Darüber hinaus enthalten Antifoulings für den Sportbootbereich auf Basis der Nanotechnologie selbst Biozide in nanopartikulärer Form. Bisher konnten nur Marktprodukte identifiziert werden, die nanopartikuläres Silber als Biozid enthielten. Es ist aber zu

vermuten, dass nanopartikuläres Kupfer als Biozid und Titan- sowie Zinkoxid als Co-Biozide eingesetzt werden. In diesem Zusammenhang ist es wichtig, darauf hin zu weisen, dass nanopartikuläre Biozide enthaltende Produkte als Biozid-Produkte gekennzeichnet und zugelassen werden müssen.

Die in der professionellen Schifffahrt eingesetzten Nanopartikel sind als Rohmaterialien eindeutiger spezifiziert, und daher ist eine ökotoxikologische Abschätzung der Rohmaterialien für diese Nanopartikel möglich. Bislang ist aber ihr Verhalten in der Umwelt als Bestandteil von Unterwasserbeschichtungen völlig ungeklärt.

Soweit Biozide in nanopartikulärer Form wie Kupfer und Silber eingesetzt werden, liegen noch erhebliche Erkenntnislücken über das Verhalten der nanopartikulären Form in Süß- wie in Salzwässern vor. Unklar ist vor allem ihre Reagglomerationsfähigkeit bzw. ihre Beständigkeit als separate Nanopartikel.

Über die Wirksamkeit der nanotechnologischen Produkte im professionellen Schifffahrtsbereich liegen ebenfalls noch keine fundierten Unterlagen vor. In der Regel kann davon ausgegangen werden, dass professionelle Produkte wesentlich intensiver auf ihre Wirksamkeit getestet werden, bevor sie auf den Markt gebracht werden als Sportbootprodukte, d.h. es ist davon auszugehen, dass sie eine deutlich höhere Wirksamkeit aufweisen.

Die im Rahmen der Biozid-Richtlinie vorgesehenen Wirksamkeitsnachweise werden dem Mangel an öffentlich zugänglichen Informationen über die Wirksamkeit biozidhaltiger Antifoulingsysteme möglicherweise abhelfen. Dagegen sind für nicht biozide Antifoulingsysteme keinerlei Wirksamkeitstests vorgeschrieben. Hier wäre im Sportbootbereich zumindest wünschenswert, dass die Hersteller wie im professionellen Schifffahrtsbereich Referenzen über bisher erfolgte Applikationen und Feldtests den Kunden vorlegen würden.

8.5 Ausblick

Für eine Abschätzung, ob Nanopartikel eine Alternative für biozidhaltige Antifoulings darstellen, ist es erforderlich, die umfangreichen Wissenslücken auf den Gebieten der Spezifizierung und Klassifizierung von Nanopartikel sowie deren Verhalten in der Umwelt zu schließen.

Hier wären zu nennen:

- Spezifizierung der verwendeten Nanopartikel und -materialien
- Nachweis der Wirksamkeit durch Vorlage von Referenzen
- Entwicklung von Tests speziell für Nanopartikel und -materialien, die ihre besonderen Eigenschaften und ihr Verhalten in der Umwelt berücksichtigen.

Erst wenn die genannten Informationen von den Herstellern geliefert werden können und darüber hinaus wesentliche Fragen des Verhaltens und Verbleibs von Nanopartikeln bzw. -materialien in der Umwelt geklärt sind, kann entschieden werden, ob sie eine wirksame und umweltfreundliche Alternative zu herkömmlichen Antifoulingssystemen darstellen (OECD 2008a, 2008b).

Unabhängig davon wird damit zu rechnen sein, dass nanopartikuläre Substanzen zu den verschiedensten Zwecken zunehmend in Antifoulingssystemen verwendet werden. Wie beschrieben ist dies schon der Fall im Bereich der Additive für Bindemittel oder der Herstellung selbstorganisierender Schichten. Hier wird in den nächsten Jahren mit einer umfangreichen Entwicklung zu rechnen sein, die sich vor allem auf folgende Bereiche erstrecken wird (s.a. Krishnan et al 2008):

- Molekulares Design von Polymeren zur Herstellung eines idealen Bindemittels. Hierzu gehört die Synthese von Blockpolymeren, Hybridpolymeren, Dendrimeren usw.
- Kombination/Inkorporation von Bioziden mit/ in Additive wie Kohlenstoff-nanoröhrchen
- Molekulares Design von topografischen Oberflächen mit Rauigkeiten im Nano- bis Mikrometerbereich.

Ea ist davon auszugehen, dass die „erste“ Generation von nanotechnologischen Antifoulingssystemen bald der Vergangenheit angehören wird. Durch ihre Wirkungslosigkeit werden sie sich nicht durchsetzen können, und sie werden in den nächsten Jahren durch wesentlich fundiertere Systeme ersetzt werden. Dieses zeichnet sich aus den zurzeit laufenden und in ihrer Zahl ständig zunehmenden Forschungsvorhaben zur Entwicklung von nanotechnologischen Antifoulingbeschichtungen ab. Zudem wird die Nanotechnologie ein immer fester werdender Bestandteil der Beschichtungsherstellung (www.farbeundlack.de und www.coatings.de). Insbesondere ist hier das EU-Projekt „AMBIO“ zu nennen. Es ist zu erwarten, dass aus diesen Projekten Patente angemeldet und Produkte entwickelt werden, die in einigen Jahren auf dem Sportboot- und auf dem professionellen Markt angeboten werden. Wenn also die Bewertung hinsichtlich der Wirksamkeit und der Spezifizierung der eingesetzten Nanopartikel und -materialien der zur Zeit auf dem deutschen Sportbootmarkt angebotenen Antifoulingssystemen sehr negativ ausfällt, bedeutet dieses keineswegs, dass hiermit eine abschließende Bewertung vorgenommen wurde, sondern nur, dass die aktuell auf dem Markt befindlichen Produkte einer Wirksamkeits- und Umweltfreundlichkeitsprüfung nicht standhalten bzw. keine Informationen zu den eingesetzten Nanopartikeln und

-materialien vorliegen. Es ist damit zu rechnen, dass die nanotechnologischen Antifoulingssysteme der nächsten Generation wesentlich genauer spezifiziert sein werden und eine deutlich bessere Wirksamkeit aufweisen können. Es ist aber zu befürchten, dass eine wissenschaftlich fundierte und hinreichend abgesicherte Risikoabschätzung der Wirkung auf die Umwelt noch einige Jahre in Anspruch nehmen wird und der Markteinführung neuer nanotechnologischer Antifoulingssysteme hinterher hinken wird.

Diese Problematik trifft die im Rahmen der OECD geführte Diskussion um eine Risikoabschätzung vor Markteinführung und eine Auflage für Marktprodukte umgehend eine Risikoabschätzung vorzulegen sehr exakt.

Daher sind alle Anstrengungen zu unternehmen, geeignete Testsysteme und Analyseverfahren zu entwickeln, um die verwendeten Stoffe und ihre Wirkungen aufklären zu können.

Darüber hinaus ist zu klären, wie nanopartikuläre Materialien rechtlich geregelt werden. Es fehlen Informationen, wo und welche Nanopartikel eingesetzt werden. Daher wäre eine Kennzeichnungspflicht hilfreich. Nanopartikel und -materialien werden noch nicht einer Risikobewertung unterzogen. Derzeit fallen sie zwar unter die jeweiligen Stoffgesetze, doch noch sind dort nicht die notwendigen Voraussetzungen und geeignete Vorgaben installiert. Für Stoffe, die in nanopartikulärer Form eingesetzt werden, sollten spezifische Informationen zur Identität (z.B. Form und Größe), zu Eigenschaften und zum Verhalten vorgelegt werden müssen, d.h. es sollten eigene Dossiers für die nanopartikulären Formen der Stoffe eingereicht werden. Nanopartikuläre Biozide enthaltende Produkte müssen als Biozid-Produkte gekennzeichnet und zugelassen werden.

9 Literatur

Adams LK, Lyon DY, McIntosh A, Alvarez PJJ (2006) Comparative toxicity of nano-scale TiO_2 , SiO_2 and ZnO water suspensions. *Water Sci Technol* 54(11-12): 327 – 334.

Akid R (2008) Potential applications of sol gel technology for marine applications. European Coatings Conference “Marine Coatings”, Berlin, Vincentz Hannover.

Aldred NA & Clare AS (2008) The adhesive strategies of cyprids and development of barnacle-resistant marine coatings. *Biofouling* 24(5): 351 – 363.

Andren AW, Bober TW, eds. (2002) Silver in the environment: Transport, fate and effects. Pensacola, FL, USA, SETAC, p. 192.

Aruoja V, Dubouguier HC, Kasemets K, Kahru A (2009) Toxicity of nanoparticles of CuO , ZnO , TiO_2 to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Sci Total Environ*, 407(4): 1461 – 1468.

BAuA, BfR, UBA (2008) Nanotechnology: Health and environmental risks of nanoparticles – research strategy. www.baua.de .

Baun A, Soerensen SN, Rasmussen RF, Hartmann NB, Koch CB (2008a) Toxicity and bioaccumulation of xenobiotic organic compounds in the presence of aqueous suspensions of aggregates of nano-C60. *Aquat Toxicol* 86: 379 – 387.

Baun A, Hartmann NB, Grieger K, Kusk KO (2008b) Ecotoxicity of engineered nanoparticles to aquatic invertebrates: a brief review and recommendations for future toxicity testing. *Ecotoxicol* 17(5): 387 – 395.

Bell RA, Kramer JR (1999) Structural chemistry and geochemistry of silver-sulfur compounds: critical review. *Environ Toxicol Chem*. 18: 9 – 22.

Bell RA, Ogden N, Kramer JR (2002) The biotic ligand model and a cellular approach to class B metal aquatic toxicity. *Comp Biochem Physiol Part C* 133:175 – 188.

Bilinova I, Ivask A, Mortimer M, Heinlaan M, Kasemets K, Kahru A (2008) Toxicity of ZnO and CuO (nano)particles for protozoa *T. thermophila*, crustaceans *D. magna* and *T. platyrus* and bacteria *V. fischeri*: Effects in natural waters vs. standard test media. SETAC Europe 18th Annual Meeting, May Warsaw, Poster.

Blaser SA, Scheringer M, MacLeod M, Hungerbühler K (2008) Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: Contribution of nano-functionalized plastics and textiles. *Sci Total Environ* 390: 396 – 409.

Borm PJA, Robbins D, Haubold S, Kuhlbusch T, Fissan H, Donaldson K, Schins R, Stone V, Kreyling W, Lademann J, Krutmann J, Warheit D, Oberdörster E (2006) The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC. *Particle and Fibre Toxicology*, 3, 11, doi:10.1186/1743-8977-3-11.

Brooks SJ, Bolam T, Tolhurst L, Bassett J, la Roche J, Waldock M, Barry J, Thomas V (2007) Effects of dissolved organic carbon on the toxicity of copper to the developing embryos of the Pacific oyster (*Crassostrea gigas*). *Environ Toxicol Chem* 26(8): 1756 – 1763.

Brooks SJ, Bolam T, Tolhurst L, Bassett J, la Roche J, Waldock M, Barry J, Thomas V (2007) Dissolved organic carbon reduces the toxicity of copper to germlings of the macroalgae, *Fucus vesiculosus*. *Ecotoxicol Environ Safety*, doi:10.1016/j.ecoenv.2007.04.007.

BSI, British Standards (2005) Vocabulary – Nanoparticles. PAS 71:2005, 32 S.

BSI, British Standards (2007) Nanotechnologies – Part 2: guide to safe handling and disposal of manufactured nanomaterials. PD 6699-2:2007, 26 S.

Bundesverband Wassersportwirtschaft (2006) In: ADAC, BWVS, DBSV – Positionspapier – Deregulierung im Bereich der Sportschifffahrt und des Wassertourismus, 35 S.

Callow JA, Crawford SA, Higgins MJ, Mulvaney P, Wetherbee R (2000) The application of atomic force microscopy to topographical studies and force measurements on the secreted adhesive of the green alga *Enteromorpha*. *Planta*, 211: 641 – 647.

Callow ME & Callow JA (2002): Marine biofouling: a sticky problem. *Biologist*, 49(1), 1 – 5.

Callow ME, Jennings AR, Brennan AB, Seegert CE, Gibson A, Wilson L, Feinberg A, Baney R, Callow JA (2002) Microtopographic cues for settlement of zoospores of the green fouling alga *Enteromorpha*. *Biofouling* 18: 237 – 245.

CEN (2007) International Standards in Nanotechnology, CEN TC 352 N68, 23 p.

Chakravarthy S, Gudipati C, Greenlief JM, Johnson JA, Prayongpan P, Wooley KL (2004) Hyperbranched fluoropolymer and linear Poly (ethylene glycol) based amphiphilic crosslinked networks as efficient antifouling coatings: An insight into the surface. *J Polymer Sci: Part A: Polymer Chem.*, 42: 6193–6208.

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 (2006) Acute toxicological effects of copper nanoparticles in vivo. *Toxicol Lett* 163: 109-120.

Crane M, Handy RD, Garrod J, Owen R (2008) Ecotoxicity test methods and environmental hazard assessment for engineered nanoparticles. *Ecotoxicol* 17(5): 421 – 437.

Daehne B, Watermann BT, Wiegemann M, Michaelis H, Sievers S, Dannenberg R, Lindeskog M, Heemken O (2002) Performance of biocide-free antifouling paints - Trials on deep-sea going vessels. Vol. II: Inspections and new applications of 2001 and ecotoxicological aspects. *LimnoMar*, Hamburg/Norderney, 88 S. + 51 S. Anhang.

De Schamphelaere KAC, Stauber JL, Wilde KL, Markich SJ, Brown PL, Franklin NM, Creighton NM, Janssen CR (2005) Toward a biotic ligand model for freshwater green algae: Surface-bound and internal copper are better predictors of toxicity than free Cu^{2+} -ion activity when pH is varied. *Environ Sci Technol* 39: 2067 – 2072.

Deutscher Bundestag (2007) Unterrichtung durch die Bundesregierung. Bericht der Bundesregierung zum Veränderungsbedarf des bestehenden Rechtsrahmens für Anwendungen der Nanotechnologie. Drucksache 16/63370.

DPMA, DE 103 07 762 A1 (2004) Viskoelastische Beschichtungspaste zum Schutz gegen Makrobewuchs und Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung. 16 S.

DPMA, DE 10 2004 036 724 A1 (2006) Verfahren zur Synthese siliziumhaltiger Strukturen, 12 S.

DPMA, DE 102005 041 005 A1 (2007) Nanopartikuläres Silber enthaltende biozide Zusammensetzung. 10 S.

Eickenbusch H, Hoffknecht A, Holtmannspötter D, Wagner V, Zweck A (2003) Ansätze zur technischen Nutzung der Selbstorganisation. *VDI-Technologiezentrum*, 86 S.

Evonik (2007) Aerosil Produktübersicht, 20S. www.evonik.com

Farré M, Gajda-Schranz K, Kantiani L, Barceló D (2009) Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment. *Anal Bioanal Chem* 393(1): 81 – 95.

Förster S, Konrad M (2003) From self-organizing polymers to nano- and biomaterials. *J. Materials Chem* 13: 2671 – 2688.

Franklin NM, Rogers NJ, Apte SC, Batley GE, Gadd GE, Casey PS (2007) Comparative toxicity of nanoparticulate ZnO, bulk ZnO, and ZnCl₂ to a freshwater microalga (*Pseudokirchneriella subcapitata*): The importance of particle solubility. *Environ Sci Technol* 41: 8484 – 8490.

Freytag A (2008) New liquid rheology additives for high build marine coatings. European Coatings Conference "Marine Coatings", Berlin, Vincentz Hannover.

Fujiwara K, Suematsu H, Kiyomiya E, Aoki M, Sato M, Moritoki N (2008) Size-dependent toxicity of silica nano-particles to *Chlorella kessleri*. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*, 43(10): 1167 – 1173.

Garnett MC, Kallinteri P (2006) Nanomedicines and nanotoxicology: some physiological principles. *Occup Med* 56:307 – 311.

Gast U (2007) Invasion unter der Wasseroberfläche. *Segeln* 12/2007, 40 – 51.

Gnass K, Watermann BT (2008) Lösungsmittlemissionen bei der Beschichtung von Schiffen. Studie im Auftrag der Deutschen Marine, 116 S. (unveröffentlicht).

Griffitt RJ, Weil R, Hyndman KA, Denslow ND, Power K, Taylor D, Barber DS (2007) Exposure to copper nanoparticles causes gill injury and acute lethality in Zebrafish (*Danio rerio*). *Environ Sci Technol* 41: 8178 – 8186.

Guo L, Liu X, Sanchez V, Vaslet C, Kane AB, RH Hurt (2007) A window of opportunity: Designing carbon nanomaterials for environmental safety and health. *Mater Sci Forum*, 544-545: 511 – 516.

Hadfield MG (1998) The D P Wilson lecture. Research on settlement and metamorphosis on marine invertebrate larvae: Past, present and future. *Biofouling*, 12(1-3) 9 – 29.

Handy RD, Owen R, Valsami-Jones E (2008) The ecotoxicology of nanoparticles and nanomaterials: current status, knowledge gaps, challenges, and future need. *Ecotoxicol* 17(5): 315 – 325.

Hansen SF, Larsen BH, Olsen SI, Baun A (2007) Categorization framework to aid hazard identification of nanomaterials. *Nanotoxicol* 1: 243 – 250.

Heinlaan M, Ivask A, Blinova I, Dubourgier HC, Kahru A (2008) Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO, and TiO₂ to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyrus*. *Chemosphere* 71(1): 1308 - 1316.

Hempel (2008) Globic NCT – A Wave of Control, 9 S.

Hogstrand C, Wood CM (1998) Toward a better understanding of the bioavailability, physiology, and toxicity of silver in fish: Implications for water quality criteria. *Environ Toxicol Chem.* 17(4): 547 – 561.

Holmenkol (2007) Marine Coatings and Care Line. Stuttgart, 12 S.

Hubert J, Steiskal V, Munzbergova Z, Hajslova, Arthur FH (2007) Toxicity and efficacy of selected pesticides and new acaricides to stored product mites (Acari: Acaridida). *Exp Appl Acarol*, 42(4): 283-90.

Hund-Rinke K, Simon M (2006) Ecotoxic effect of photocatalytic active nanoparticles (TiO₂) on algae and daphnids. *Environ Sci Pollut Res* 13(4): 225-232.

Hund-Rinke K, Marscheider-Weidemann F, Kemper M (2008) Beurteilung der Gesamtumweltexposition von Silberionen aus Biozid-Produkten. UBA Texte 43/08, Berlin, 101 S.

Hyung H, Fortner JD, Hughes JB, Kim JH (2007) Natural organic matter stabilizes carbon nanotubes in the aqueous phase. *Environ Sci Technol* 41(1): 179 – 184.

Klaassen CD (ed.) (2001) Casarett and Doull's Toxicology: The basic science of poisons. McGraw-Hill, NY, 1236 S.

Klijnsstra JW, Heemken O (2005): Bioassays and selected chemical analysis of biocide-free antifouling coatings. *Chemosphere*, 60: 1530-1541.

Krishnan S, Weinman CJ, Ober K (2008) Advances in polymers for antifouling surfaces. *J. Mater. Chem.*, 18, 3405 - 3413.

Laban G, Nies L, Turco R, Bickham TJ, Sepulveda M (2006) The effects of silver nanoparticles on development of fathead minnow (*Pimephales promelas*) embryos. *nanoEco – Nanoparticles in the environment*, March 2006, Ascona, Abstract, 113.

Lansdown ABG (2007) Critical observations on the neurotoxicity of silver. *Crit Rev Toxicol*, 37: 237 – 250.

Lewinski N, Colvin V, Drezek R (2008) Cytotoxicity of nanoparticles. *Small* 4(1): 26 – 49.

- Lok CN, Ho CM, Chen R, He QY, Yu WY, Sun H, Tam PKH, Chiu JF, Che CM (2006) Proteomic analysis of the mode of antibacterial action of silver nanoparticles. *J Proteome Res* 5, 916 - 924.
- Long T, Saleh N, Tilton R, Lowry G, Veronesi B (2006). "Titanium dioxide (P25) produces reactive oxygen species in immortalized brain microglia (BV2): Implications for nanoparticle neurotoxicity". *Environmental Science & Technology* 40(14): 4346 – 4352.
- Lyon DY, Alvarez PJJ (2006) Microbial interactions with fullerene and other engineered nanoparticles. *nanoEco – Nanoparticles in the environment*, March 2006, Ascona, Abstract, 61.
- Maynard AD (2006) Safe handling of nanotechnology. *Nature*, 444(16): 267 – 269.
- Meyer JS, Clearwater SJ, Doser TA, Rogaczewski MJ, Hansen JA (2007) Effects of water chemistry on bioavailability and toxicity of waterborne cadmium, copper, nickel, lead, and zinc to freshwater organisms. Pensacola, FL, Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), 352 p.
- Mia AJ, Wang WX (2007) Predicting copper toxicity with its intracellular or subcellular concentration and the thiol synthesis in a marine diatom. *Environ Sci Technol* 41(5): 1777 – 1782.
- Moore M (2006) Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of the aquatic environment? *Environment International* 32: 967-976.
- Müller NC, Nowack B (2008) Exposure modelling of engineered nanoparticles in the environment. *Environ Sci Technol* 42(12): 4447 – 4453.
- Navarro E, Piccapietra F, Wagner B, Kägi R, Odzak, N, Sigg L, Behra R (2006) Toxicity and sorption of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*. *nanoEco – Nanoparticles in the environment*, March 2006, Ascona, Abstract, 67.
- Nel A, Xia T, Li N (2006) Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science*, 311: 622 – 627.
- Nendza M (2005) Prüfung der Auswirkungen von in Antifouling/Foul-Release-Produkten eingesetzten Silikonölen (Polydimethylsiloxane) auf die marine Umwelt. UBA, 82 S.
- Nielsen HD, Stone V, Fernandes TF (2008) Nanoparticles reduce fertilization success in the marine macroalgae *Fucus serratus*. SETAC Europe 18th Annual Meeting, May Warsaw, Poster.

Nowack B & Bucheli TD (2007) Occurrence, behaviour and effects of nanoparticles in the environment. *Environ Poll* 150, 5 – 22.

Oberdörster E (2004) Manufactured nanomaterials (fullerenes, C60) induce oxidative stress in the brain of juvenile largemouth bass. *Environmental Health Perspectives* 112: 1058 – 1062.

Oberdörster E, Zhu S, Blickley TM, McClellan-Green P, Haasch ML (2006) Ecotoxicology of carbon-based engineered nanoparticles: Effects of fullerene (C60) on aquatic organisms. *Carbon* 44: 1112 – 1120.

OECD (2008a) List of manufactured nanomaterials and list of endpoints for phase one of the OECD testing programme. Series on the safety of manufactured nanomaterials No 6. ENV/JM/MONO (2008) 13, 13 S.

OECD (2008b) Current developments/activities on the safety of manufactured nanomaterials/nanotechnologies. ENV/JM/MONO(2008)29, 96 S.

OSPAR Commission (2007a): Pollutant deposits and air quality around the North Sea and the North-East Atlantic in 2005. Comprehensive Atmospheric Monitoring Programme. 55 p.

OSPAR Commission (2007b): Dumping of Wastes at Sea in 2005 and Assessment of the Annual Reports 2003 – 2005. 81 p.

Ottofuelling S, Weilhartner A, Battin T, Hofmann T, von der Kammer F (2006) The behaviour and effects of TiO₂ nanoparticles in river streams. nanoEco – Nanoparticles in the environment, March 2006, Ascona, Abstract, 95.

Phang, IY, Aldred, N, Clare, AS, Callow, JA. and Vancso, GJ An in situ study of the nanomechanical properties of barnacle (*Balanus amphitrite*) cyprid cement using Atomic Force Microscopy (AFM). *Biofouling* 2006, 22(4), 245 - 250.

Paul JH & Jeffrey WH (1985) Evidence for separate adhesion mechanisms for hydrophilic and hydrophobic surfaces in *Vibrio proteolytica*. *Appl Environ Microbiol* 50(2): 431 – 437.

Prezzi L (2008) High solid coatings – the hybrid solution. European Coatings Conference “Marine Coatings”, Berlin, Vincentz Hannover.

Reiners G (2008) Normung in den Nanotechnologien. *Chemie Ingenieur Technik*, 80(11): 1627 – 1639.

Rentrop C (2008) Novel biocide-free nanostructured antifouling coatings – can nano do the job? European Coatings Conference “Marine Coatings”, Berlin, Vincentz Hannover.

Roberts AP, Mount AS, Seda B, Souther J, Qiao R, Lin S, Ke PC, Rao, AM, Klaine SJ (2007) In vivo biomodification of lipid-coated carbon nanotubes by *Daphnia magna*. *Environ Sci Technol* 41(8): 3025 – 3029.

Roiter Y, Ornatska M, Rammohan AR, Balakrishnan J, Heine DR, Minko S (2008) Interaction of nanoparticles with lipid membrane. *Nano Letters*, doi.10.1021/nl080080l.

Rosenhahn A, Ederth T, Pettitt ME (2008) Advanced nanostructures for the control of biofouling: the FP6 EU integrated project AMBIO. *Biointerphases* 3(1): 1 – 5.

Rosenkranz P, Gaiser B, Chaudry Q, Stone V, Fernandes TF (2008) The effect of surface area on the toxicity of nano and micro particles. SETAC Europe 18th Annual Meeting, May Warsaw, Poster.

Sayes C, Fortner J, Guo W, Lyon D, Boyd A, Ausman K, Tao Y, Sitharaman B, Wilson L, Hughes J, West J, Colvin V (2004) The differential cytotoxicity of water-soluble fullerenes. *Nanolett* 4, 1881-1887.

SCENIHR, Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (2005) Opinion on the appropriateness of existing methodologies to assess the potential risk associated with engineered and adventitious products of nanotechnologies. EC, SCENIHR/002/05, 78 S.

SCHER (2007) Risk arising from the use of copper-based antifouling paints used in leisure boats. EC, Health and Consumer Protection, 11 p.

Schmid G (2008) The nature of nanotechnology. In: Schmid G (ed.) *Nanotechnology. Volume 1: Principles and Fundamentals*. Wiley-VCH, Weinheim, 3- 40.

Schmidt R, Beck U, Weigl B, Gamer N, Reiners G, Sommer K (2003) Topographische Charakterisierung von Oberflächen im steriltechnischen Anlagenbau. *Chemie Ingenieur Technik*, 75: 428 – 431.

Schumacher JF, Aldred N, Callow M.E, Finlay JA, Callow JA, Clare AS, Brennan AB (2007) Species-specific engineered antifouling topographies: correlations between the settlement of algal zoospores and barnacle cyprids. *Biofouling*, 23(5), 1-12.

Seeman NC, Belcher AM (2002) Emulating biology: Building nanostructures from the bottom-up. *PNAS*, 99(2): 6451 – 6455.

Smith CJ, Shaw BJ, Handy RD (2007) Toxicity of single walled carbon nanotubes on rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): respiratory toxicity, organ pathologies, and other physiological effects. *Aquat Toxicol* 82: 94 – 109.

Spectrosciences (2007) Une peinture anti-fouling enrichie en nanotubes de carbone.
www.spectrosciences.com/print_breve.php3?id_breve=356.

Spohn P, Halser F, Krug HF, Bruinink A, Wick P (2006) C60 fullerene a powerful antioxidant or a damaging nanonox? The importance of an in-depth material characterization prior to cytotoxicity assays. *nanoEco – Nanoparticles in the environment*, March 2006, Ascona, Abstract, 120.

Templeton P, Ferguson P, Washburn K, Scrivens W, Chandler G (2006) Life-Cycle Effects of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNTs) on an Estuarine Meiobenthic Copepod. *Environ Sci Technol* 40: 7387 – 7393.

Tiede K, Hassellöv M, Breitbarth E, Chaudry Q, Boxall AB (2009) considerations for environmental fate and ecotoxicity testing to support environmental risk assessment for engineered nanoparticles. *J Chromatogr A*, 1216(3): 503 – 509.

Trenner T (2007) Wirksamkeit von Antifoulinganstrichen auf Basis von Nanotechnologie, Bachelorarbeit, Universität Bielefeld, FK Biologie, 40 S.

Tyrrell J (2007) Nanotechnology cleans up fouling.
www.nanotechweb.org/cws/article/indepth/31723.

UNCTAD (2007) Review of maritime transport. 167 p.

UNEP (2007) Emerging challenges. Nanotechnology and the environment. *Geo Year Book*, 61 – 70.

Van Hoecke K, de Schampheleere KAC, van der Meeren P, Lucas S, Janssen CR (2006) Ecotoxicity of silica nanoparticles to the green alga *Pseudokirchneriella subcapitata*: importance of surface area. . *nanoEco – Nanoparticles in the environment*, March 2006, Ascona, Abstract, 71.

Wagenknecht U, Kretzschmar, Pötschke P, Costa FR, Pegel K, Stöckelhuber KW, Heinrich G (2008) Polymere Nanokomposite mit anorganischen Funktionsfüllstoffen. *Chemie Ingenieur Technik*, 80(11): 1683 – 1699.

Watermann BT, Daehne B, Sievers S, Dannenberg R, Overbeke JC,

Watermann BT, Gnass K (2006) Nachhaltige Chemiepolitik am Beispiel des Einsatzes von Organozinnverbindungen in der Schifffahrt. In: Angrick M, Kümmerer K, Meinzer L (Hrsgb.) Nachhaltige Chemie – Erfahrungen und Perspektiven, 161 -172.

Wörle-Knirsch JM, Krug HF (2007) Risikoforschung und toxikologische Bewertung von Nanomaterialien. In: Gazsó A, Greßler S, Schiemer F (Hrsgb.) Nano – Chancen und Risiken aktueller Technologien. Springer.

Wooley KL, Moore JS, Wu C, Yang Y (2000) Novel polymers: Molecular to nanoscale order on three dimensions. PNAS, 97(21): 11147 – 11148.

Yachtrevue (2005) Für immer sauber. 8/05, S. 44.

Zhu Y, Zhao Q, Li Y, Cai X, Li W (2006) The interaction and toxicity of multi-walled carbon nanotubes with *Stylonychia mytilus*. J Nanosci Nanotechnol 6(5): 1357 – 1364.

Zhu S, Oberdörster E, Haasch ML (2006) Toxicity of an engineered nanoparticle (fullerene, C60) in two aquatic species, *Daphnia* and fathead minnow. Mar Environ Res 62: S5 – S9.

Zhu X, Zhu L, Duan Z, Qi R, Li Y, Lang Y (2008) Comparative toxicity of several metal oxide nanoparticle aqueous suspensions to Zebrafish (*Danio rerio*) early developmental stage. J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng 43(3): 278.

Zhu X, Zhu L, Li Y, Duan Z, Chen W, Alvarez PJ (2007) Developmental toxicity in zebrafish (*Danio rerio*) embryos after exposure to manufactured nanomaterials: buckminsterfullerene aggregates (nC60) and fullerol. Environ Toxicol Chem 26(5): 976 – 979.

10 Begriffsdefinitionen der Nanotechnologie nach BSI (2005)

Nanomaterial

material with one or more external dimensions, or an internal structure, on the **nanoscale**, which could exhibit novel characteristics compared to the same material without **nanoscale** features

Nanoparticle (Nanopartikel)

particle with one or more dimensions at the **nanoscale**

Nanoscale/Nanosize (Nanobereich)

having one or more dimensions of the order of 100 nm or less

Nanoscience (Nanowissenschaft)

study of phenomena and manipulation of materials at atomic, molecular and macromolecular scales, where properties differ significantly from those at a larger scale

Nanostructured (Nanostrukturiert)

having a structure at the **nanoscale**

Nanotechnology (Nanotechnologie)

design, characterization, production and application of structures, devices and systems by controlling shape and size at the **nanoscale**

Nanopartikel

Nano-Kohlenstoffröhrchen

Nanotube consisting of one or several **graphene** sheets rolled up into a seamless tube, forming a single- or multi-walled tube. Can be either a single-wall carbon nanotube (SWCNT), comprising a single layer of carbon atoms (single molecule) arranged in a cylinder, or a multi-wall nanotube (MWNT), comprising multiple concentric tubes with diameters significantly greater than a SWCNT.

Fullerene/buckyballs/buckminsterfullerene (Fulleren)

any closed-cage structure having more than twenty carbon atoms consisting entirely of three-coordinate carbon atoms

fumed silica (Nano-Siliziumdioxid)

bulk powdered form of silicon dioxide produced from thermal pyrolysis, which could have **primary particles** sized at the **nanoscale**

nanocomposite (Nanokomposit)

composite in which at least one of the phases has at least one dimension on the **nanoscale**

bottom-up processing (Bottom-up Verfahren)

additive process to create nanostructures from atoms and molecules

functionalization (Funktionalisierung)

attachment of chemical functional groups to a surface

molecular self assembly (sich selbst-anordnende Molekülstruktur)

process that produces nanostructures by spontaneous aggregation into larger stable structures, driven by minimization of Gibbs free energy

plasma processing (Plasma-Verfahren)

method of **gas phase synthesis** using a plasma reactor

sol-gel processing (Sol-Gel Verfahren)

production process involving the conversion of a sol to a gel, which is then desiccated to produce particles

top-down processing (Top-down Verfahren)

subtractive process for producing nanostructures from bulk materials

Particle characteristics**Average Agglomeration Number (AAN) (Durchschnittliche Agglomerationsrate)**

estimate of the degree of **agglomeration** in a suspension

effective particle size (Effektive Partikelgröße)

measure of particle size that characterizes its properties or behaviour in a specific system

specific surface area (Spezifische Oberfläche)

ratio of the surface area to the mass of a **nanopowder**

zeta potential (Zeta Potenzial)

electrostatic potential at the slipping plane (which marks the region where the liquid molecules surrounding the particle first begin to move with respect to the surface) relative to the potential in the bulk solution

Particle volume and diameter**hydrodynamic diameter (cumulants mean) (Durchschnittlicher hydrodynamischer Durchmesser)**

effective diameter of a particle in a liquid environment

isometric particle (Isometrischer Partikel)

particle with the same measurement in three dimensions

11 Anhang

Anhang 1 Kurzbeschreibung der Antifoulingprodukte auf dem deutschen Sportbootmarkt nach Anbietern

A1.1	Dr. Keddo
A1.2	autonano nano technology
A1.3	Creation direkt international GmbH
A1.4	Addbiz Ltd & Co KG
A1.5	nanoproofed GbR
A1.6	EWABO Chemie GmbH & Co KG
A1.7	VOSSCHEMIE GmbH
A1.8	Permanon GmbH
A1.9	Solarstar Nano Glass GmbH
A1.10	NanoSafeguard/ Percenta AG
A1.11	Vadlau GmbH

Anhang 2 Nanotechnologische Unterwasserbeschichtungen zur Reduzierung des Reibungswiderstands auf dem deutschen Sportbootmarkt

A2.1	Holmenkol
A2.2	VOSSCHEMIE

Anhang 3 Kurzbeschreibung der Produkte auf dem Markt der professionellen Schifffahrt

A3.1	Hempel
A3.2	I-CanNano™ (Innovation Center for Applied Nanotechnology)
A3.3	XUREX Nano-Coatings Corp.
A3.4	Safe Marine Nanotechnologies

Anhang 4 Einzelkomponenten zur Beschichtungsstoffherstellung auf der Basis von Nanomaterialien

A4.1	Byk Additive
A4.2	Evonik (Degussa)
A4.3	Nanophase Technologie

Anhang 5 im Mai 2010 aktualisierte Marktrecherche

A5.1	Produktliste
A5.2	Unterwasserbeschichtungen mit Nanotechnologie auf dem deutschen Sportbootmarkt
A5.3	Unterwasserbeschichtungen mit Nanotechnologie in der Berufsschifffahrt
A5.4	Neues System mit Nanotechnologie

Anhang 6 Deutsche und internationale Patente und Markenzeichen für Nano-Antifoulingssysteme

A5.1	Viskoelastische Beschichtungspaste zum Schutz gegen Makrobewuchs und Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung (DE 103 07 762 A1)
A5.2	Biozidfreie Antifoulingbeschichtung (EP 1 249 476 A2)
A5.3	Nanopartikuläres Silber enthaltende biozide Zusammensetzung (DE 10 2005 041 005 A1)
A5.4	Verfahren zur Synthese siliziumhaltiger Strukturen (DE 10 2004 036 724 A1)
A5.5	Zweikomponenten-Korrosionsschutzlack, dessen Verwendung und Verfahren zu dessen Herstellung (DE 10 2005 026 523 A1)
A5.6	Methode zur Fixierung funktioneller Oberflächenmaterialien auf festen Substraten und ihre Anwendung in der Mikrotechnologie und in Antifouling-systemen (US005,997,961 A)

- A5.7 Dreidimensionaler nanoporiger Polymerfilm mit Antireflexions- und Antifouling Eigenschaften und die Methode für seine Herstellung (JPO 2006069207 A)
- A5.8 Funktionelles keramisches Partikelkolloid, seine Herstellung und Produkte (JPO 2005144431 A)
- A5.9 Antibakterielle Nano-Metall-Komposition, welche paramagnetisches Silber, Titandioxid und Diamant enthält und ein Verfahren zu ihrer Herstellung (KIPO 1020060108438 A)

- A5.10 Photokatalytische Membran zur Wasserdesinfektion und ein Herstellungsverfahren zur Verbesserung des Bewuchs hemmenden Effekts auf der Membran-Oberfläche (KIPO 100516203 B1)
- A5.11 Umkehrosmose-Membran mit exzellenten Antifouling Eigenschaften und ein Verfahren zu ihrer Herstellung (US 6,551,536 B1)
- A5.12 Beschichtungsstoff für In-Mould-Coating (IMC) auf der Basis eines aminofunktionellen Reaktionspartners für Isocyanate (DE 10 2005 023 378 B3)
- A5.13 Antimikrobielle polymere Beschichtungszusammensetzung (WO/2003/103392)
- Anhang 6 **Anschreiben, an die Firmen, welche nanotechnologische Antifoulingprodukte auf dem Markt anbieten****

Anhang 1

Kurzbeschreibung der Antifoulingprodukte auf dem deutschen Sportbootmarkt nach Anbietern

Die auf dem deutschen Markt befindlichen Antifoulingprodukte, welche als Produkte auf Basis der Nanotechnologie ausgelobt oder beworben werden, wurden überwiegend im Internet unter den Stichworten „Nano-Antifouling“ und Nano-Beschichtungen“ recherchiert. Da sich besonders bei den Produkten auf dem Sportbootmarkt zeigte, dass nur unzureichende Informationen über den chemischen Charakter der Produkte und insbesondere über den nanotechnologischen Anteil auf den Internetseiten der Firmen erhalten waren, wurden die Firmen zusätzlich angeschrieben, mit der Bitte um genauere Angaben:

- der chemischen Spezifikation der eingesetzten Nanomaterialien,
- ob freie Nanopartikel vorliegen oder diese in einer Matrix gebunden sind,
- ob nanopartikuläre Substanzen aus der Beschichtung ausgelaugt werden.

Der Brief, der an die Firmen versandt wurde, ist im Anhang dokumentiert, und in der folgenden Auflistung der Firmen wird jeweils angeführt, ob zusätzliche Informationen bereitgestellt wurden.

Eine zusammenfassende Auflistung wird in der Tabelle A1 gegeben.

A1.1 Dr. Keddo

Die Firma Dr. Keddo bietet insgesamt elf Antifouling- Varianten nanotechnologischer Beschichtungen an. Eine Grundrezeptur besteht offenbar aus einer Hybridbeschichtung mit inkorporierten Nanopartikeln: „NanoFouling 160 ist ein gebrauchsfertiges Antifouling auf der Basis von Nanolack; verhindert Bewuchsbildung auf Rumpfoberflächen, Schrauben aus Bronze, Aluminium und Edelstahl. Sollte wiedererwarten bei stationären Schiffen ein Biofilm entstehen, kann man diesen sehr leicht und mühelos mit Wasserhochdruck abspritzen oder mit unserem "Muschelan" beseitigen. Für Süß- und Salzwasser geeignet. NanoFouling 160 dringt tief ins GfK ein; verschleißt die Oberfläche, verhindert das Eindringen von Wasser sowie Sauerstoff und somit die Osmosebildung bzw. Korrosion... Enthält Epoxidharz,...“ Die Standzeit soll mehrere Jahre betragen. Auf Basis dieser Grundrezeptur werden sieben Varianten angeboten die aus dem „Nanolack“ allein oder plus Wachs, Bernstein, Teflon, Silikonöl, einem Peroxid oder Zinkoxid bestehen.

(www.keddo.de/Produktgruppen/NanoFoulingProduktinfo.html).

Seit Januar 2007 werden von Dr. Keddo zusätzliche nanotechnologische Produkte angeboten: „NanoFouling KT besteht aus nano- und chemisch festgebundenem Schleim/Glibber. Der trockene Film besteht aus zwei Schichten: einer Festschicht und chemisch festgebundenem Glibber; d.h. der fertige Film trocknet nicht und bleibt wie eine Delfinhaut. NanoFouling FG besteht aus NanoGlas...und chemisch festgebundenem Antihafmittel. NanoFouling TB, besteht aus Nanolack, Epoxidharz und Naturöl“. Die Propellerbeschichtung „Propellan“ wird als neuartiges Nano-Antifouling, einkomponentig, transparent deklariert und haftet chemisch auf Metallpropellern und kann daher nur durch Abschleifen entfernt werden“.

Die Firma liefert keine Technischen Merkblätter und keine Sicherheitsdatenblätter zu den Produkten, sondern führt auf ihrer Homepage folgende Gefahrenhinweise für alle „Nano-Antifoulingprodukte“ auf: „R10 Entzündlich, R36 Reizt die Augen, R66 Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen, R67 Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen, S2 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen, S7 Behälter dicht geschlossen halten, S16 von Zündquellen fernhalten, nicht rauchen, S24/S25 Berührung mit der Haut und den Augen vermeiden, S26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren, S47 Nicht bei Temperaturen über 55°C aufbewahren (Alle Angaben aus der Homepage: www.keddo.de).

Insgesamt ist hinsichtlich der Beschreibung und Auslobung der nanotechnologischen Antifoulingprodukte der Firma Dr. Keddo festzustellen, dass die verwandten Nanomaterialien nicht spezifiziert werden, es wird keine eindeutige Beschreibung des „Nanolacks“ und auch nicht der anderen verwandten Nanomaterialien gegeben, Technische Merkblätter und Sicherheitsdatenblätter sind nicht verfügbar. Eine schriftliche Anfrage bei der Firma wurde nicht beantwortet.

A1.2 autonano nano technology

Die Firma „autonano nano technology“ vertreibt neben anderen nanotechnologischen Produkten folgendes Antifouling: „Nano Versiegelung für Boote und Schiffe Antifouling“. Dieses Produkt wird als 2-Komponenten Gemisch auf „Basis der chemischen Nanotechnologie“ auf der Homepage der Firma ausgelobt: „Das Anhaften von Muscheln, Seepocken, Algen und Fremdstoffen wird verringert, die Oberfläche wird resistenter gegen Kratzer und die beschichtete Oberfläche ist besonders leicht zu reinigen“. Des Weiteren wird auf der Homepage postuliert: „Verunreinigungen wie Muscheln und Seepocken werden bei etwas schnellerer Fahrt durch den Wasserfluss abgespült.“

Vorteil eines Antifouling Sets:

- Geringeres Anhaften von Seepocken, Muscheln und Algen
- Einfache Reinigung der beschichteten Oberflächen
- Geeignet auch für den Unterwasserbereich
- Sparsam im Verbrauch
- Umweltverträglich

Anwendungsbereiche:

- Tanker
- Yachten
- Binnenschiffe
- Hochseeyachten
- Kreuzfahrtschiffe“ (www.autonano.de/artikel.php).

Bei diesem Produkt bleibt anhand der Angaben des Herstellers unklar, um was für eine Beschichtung es sich eigentlich handelt. Aus dem Produkttitel kann geschlossen werden, dass es sich um eine so genannte „Nano-Versiegelung“ handelt. Unklar bleibt, auf Basis welchen 2- komponentigen Bindemittels die Beschichtung hergestellt wurde. Es werden von dem Vertreiber weder Angaben zu der enthaltenen Nanokomponente gemacht, die verwendeten Nanomaterialien werden nicht spezifiziert, Technische Merkblätter und Sicherheitsdatenblätter sind nicht verfügbar. Eine schriftliche Anfrage bei der Firma wurde nicht beantwortet. Es bestehen in der Auslobung dieses Produkts weitgehende Übereinstimmungen mit den Firmen „NanoSafeguard“ und „Percenta“ (s.a. Kap. A1.10). Möglicherweise sind diese Produkte identisch.

A1.3 Creation direkt international GmbH

Diese Firma vertreibt ein Antifoulingprodukt auf nanotechnologischer Basis unter dem Namen „CDNano 2-K Boots-Versiegelung, Antifouling System für Boote“. Es soll „ein 2 Komponenten Gemisch auf Basis der chemischen Nanotechnologie, mit dem sich ein hervorragendes Abperlverhalten von wässrigen und öligen Flüssigkeiten auf stark beanspruchten Oberflächen erzielen lässt“ sein. Die Beschichtung soll eine hydrophobe Oberfläche bilden und das Anhaften von Muscheln, Seepocken, Algen und Fremdstoffen deutlich reduzieren (www.creation-direkt.de).

Bei diesem Produkt bleibt nach den vom Hersteller gelieferten Angaben unklar, um was für eine Beschichtung es sich eigentlich handelt. Aus dem Produkttitel kann geschlossen

werden, dass es sich um eine so genannte „Nano-Versiegelung“ handelt. Unklar bleibt, auf Basis von welchem 2- komponentigen Bindemittel die Beschichtung hergestellt wurde. Es werden von dem Hersteller weder Angaben zu der enthaltenen Nanokomponente gemacht, die verwandten Nanomaterialien werden nicht spezifiziert, Technische Merkblätter und Sicherheitsdatenblätter sind nicht verfügbar. Eine schriftliche Anfrage bei der Firma wurde nicht beantwortet.

A1.4 Addbiz Ltd & Co KG

Diese Firma stellt zwei Antifoulingbeschichtungen mit nanotechnologischen Komponenten her: „Nano NT BOOT Antifouling“ und „Nano NT Maritim Antifouling“ werden auch als „Anti-Haft Coatings“ beschrieben. Sie sollen für den Einsatz im Süß- und Salzwasser geeignet und auf Untergründen wie GfK und Metall, sowie für Propeller aus Aluminium oder Messing anwendbar sein. „Nano NT Boot Antifouling enthalten keine Biozide. Dadurch wird am behandelten Schiffsrumpf ein dünner Biofilm gebildet, welcher durch Wasserströme oder durch Abwaschen mit Wasser oder Abbürsten leicht entfernt werden kann“. Des Weiteren wird angegeben: „Nano NT BOOT Antifouling geht eine chemische Bindung mit den jeweiligen Oberflächen ein, so dass eine Unterwanderung nicht möglich ist“... „Superhydrophob mit gleichzeitigem oleophoben Effekt; erzeugt auf der Oberfläche eine zwei- und dreidimensionale Vernetzung, das Anhaftverhalten von Unterwassersubstanzen wie Muscheln, Seepocken, Algen etc. wird stark verringert“ (www.nano-nt.de).

Auch bei diesem Produkt bleibt nach den vom Hersteller gelieferten Angaben unklar, um was für eine Beschichtung es sich handelt. Aus dem Produkttitel kann geschlossen werden, dass es sich um eine so genannte „Nano-Versiegelung“ handelt. Unklar bleibt, auf welchem Bindemittel die Beschichtung hergestellt wurde. Es werden von dem Hersteller weder Angaben zu der enthaltenen Nanokomponente gemacht, die verwandten Nanomaterialien werden nicht spezifiziert, Technische Merkblätter und Sicherheitsdatenblätter sind nicht verfügbar. Eine schriftliche Anfrage bei der Firma wurde nicht beantwortet.

A1.5 nanoproofed GbR

Der Hersteller bewirbt sein Produkt „nanoproofed protection 2K nano Lack“ als sehr widerstandsfähige Beschichtung, die auch als Antifouling eingesetzt werden kann. Auf der Internetseite werden folgende Anwendungsgebiete im „Marinen Bereich“ angegeben:

- „Dauerhaft glänzende "easy-to-clean"-Endlackierung auf Decks, Aufbauten, Schiffsteilen oberhalb der Wasserlinie und in der Wasserwechselzone
- Dauerhafter Schutz vor Osmose bei GFK-Booten
- Im Unterwasserbereich verwendbar bei sehr glatten Oberflächen für das Unterwasserschiff, Ruderblätter, Antriebe und Propeller
- Antifouling- Eigenschaften (2-maliger Anstrich wird empfohlen)“
(www.nanoproofed.com).

Aus der Internetpräsentation geht nicht hervor, um welches 2- komponentiges Lacksystem es sich handelt und welche Nanomaterialien eingesetzt werden. In einer Veröffentlichung der Wirtschaftsförderung Schleswig Holstein wurde als Prinzip ein Beschichtungsaufbau aus sich selbst strukturierenden Siliziumdioxidpartikeln angegeben (WTSH, Dezember 2007).

Offenbar gehört dieses Beschichtungssystem zu den so genannten „Nanolacken“ oder „Nano-Versiegelungen“.

Zudem liefert das Patent der ITN Nanovation, dessen Miterfinder der Geschäftsführer von nanoproofed Herr Göbbert ist, Hinweise auf den Einsatz von nanoskaligem Silber, welches auch in der nanotechnologischen Beschichtung dieser Firma enthalten sein könnte.

Technische Merkblätter und Sicherheitsdatenblätter sind für dieses Produkt nicht verfügbar. Eine schriftliche Anfrage bei der Firma wurde nicht beantwortet.

A1.6 EWABO Chemie GmbH & Co KG

Die Firma EWABO beschreibt ihr Produkt als spezielle Oberflächen-Versiegelung: „Nanotol wurde durch den Einsatz von Nano-Polymeren entwickelt, eine hydrophobe, lipophobe und oleophobe Versiegelung, die den behandelten Materialien eine spezielle Schmutz abweisende und selbst reinigende Oberfläche verleiht. Im Unterwasserbereich verhindert eine Versiegelung mit Nanotol die Besiedlung der Oberfläche mit Mikroorganismen...

Großalgen, Muscheln und Seepocken finden keine Nahrung auf ihrem Bootsrumpf und setzen sich nicht fest“ (www.nanotol.de). Für den NANOTOL Primer und die NANOTOL Versiegelung werden Sicherheitsdatenblätter zur Verfügung gestellt. Darin wird die Versiegelung als „Polymerdispersion“ angegeben. Eine Gefahrenbezeichnung entfällt, da „keine besonders zu erwähnenden Gefahren“ vorhanden seien. Zur aquatischen Toxizität wird festgestellt: „Es liegen uns zurzeit keine quantitativen Daten zur aquatischen Toxizität vor“. „Selbsteinstufung: schwach Wasser gefährdend“

Die Firma macht keine Angaben zu den Bindemitteln und spezifiziert nicht die enthaltenen Nano-Materialien.

A1.7 VOSSCHEMIE GmbH

VOSSCHEMIE, welches die Sportbootprodukte von Hempel in Deutschland vertreibt, bietet diese unter der Produktlinie „Yachtcare“ an. Darunter befinden sich seit einigen Jahren auch einige nanotechnologische Produkte (www.yachtcare.de). Yachtcare liefert zu der eingesetzten Nanotechnologie Technische Informationen, welche allgemeine Erklärungen zu der von VOSSCHEMIE eingesetzten Nanotechnologie bieten: „Chemisch gesehen wird ein fest verbundenes und dreidimensionales Netzwerk auf der Oberfläche verankert, welches in alle drei Dimensionen eine Struktur im Nano-Bereich aufbaut. Ziel dieser Nanostruktur: Die Schmutz- und Wasserpartikel sind größer als der mögliche Zwischenraum der Nano-beschichtung“. Beispielhaft werden genannt:

- „Nanopartikel, die auf der Oberfläche verteilt werden und durch die Van- der- Waals-Bindung (intermolekulare, elektrostatische Anziehungskraft) an der Oberfläche anhaften.
- Je nach Ausführung werden verschiedene Nanopartikel benutzt z.B. TiO_2 (Titandioxid), welche einen hydrophoben Effekt haben sollen.

Wieder andere Nanopartikel werden in Silikonölen gebadet, damit der hydrophobe Effekt verstärkt und die Oberfläche darüber hinaus öl- bzw. fett abweisend wird. Durch die Einbindung von Silikon erhält man eine gute Perlenbildung und das Wasser läuft schnell ab“ (www.yachtcare.de).

Für den Unterwasserbereich bietet VOSSCHEMIE zwei Beschichtungen mit Nanomaterialien an: Eine Antifouling „YC Propellerversiegelung“ und eine Unterwasser-Beschichtung zur Verringerung des Reibungswiderstands „YC Pro Speed“.

„YC Propellerversiegelung“ wird als „eine spezielle Versiegelung aus dem Bereich der modernen Nano-Technologie für Metalloberflächen“ angeboten. „Das Material bildet einen ultradünnen Schutzfilm auf der Metalloberfläche, auf welchem sich der Schmutz oder diverse Verunreinigungen aus dem Wasser nicht verkrallen können“. In dem auf Anfrage erhältlichen Sicherheitsdatenblatt wird als Angabe zu Bestandteilen ein „Estergemisch“ genannt. Bei den gefährlichen Inhaltsstoffen wird keine Angabe gemacht. Als umweltspezifische Angaben wird das Produkt als biologisch abbaubar (langsame Hydrolyse) und eine Bioakkumulation als unwahrscheinlich angegeben. „Nach derzeitiger Erfahrung ist eine Fischtoxizität nicht zu erwarten“ Hinsichtlich der Kennzeichnung werden keine R-Sätze aufgeführt, sondern nur zwei S-Sätze (S02 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen und S46 Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen). Zudem wird angegeben, dass das Produkt „epoxidhaltige Verbindungen enthält“ (alle Angaben VOSSCHEMIE, Sicherheitsdatenblatt 24.10.2006).

Es kann festgestellt werden, dass VOSSCHEMIE zwar Technische Merkblätter und Sicherheitsdatenblätter bereithält, aber dennoch bleibt unklar, welche Nanomaterialien konkret eingesetzt werden.

A1.8 Permanon GmbH

Diese Firma bietet mehrere nanotechnologische Produkte als Oberflächenschutz oberhalb und unterhalb der Wasseroberfläche unter der Produktlinie „PERMANON“ an. „PERMANON ist absolut Süß- Salzwasser resistent und hat einen hoch wirksamen Anti- Fouling Effekt. Selbst Muschelablagerungen lassen sich im Nachhinein mit einem Hochdruckreiniger entfernen. PERMANON sorgt für eine spürbare Erhöhung der Gleitfähigkeit im Wasser... PERMANON ist nicht feuergefährlich, nicht toxisch sowie lösungsmittelfrei und so vollständig biologisch abbaubar“ (alle Angaben nach: www.permanon.de). Permanon beschreibt auf seiner Internetseite das Produkt in folgender Weise: „PERMANON basiert auf erstmals isoliertem, reinem monomolekularem Silizium... Es genügt, die saubere Oberfläche mit PERMANON einzusprühen und schon bildet es einen äußerst resistenten hauchdünnen Schutzfilm... Mit PERMANON wird die Oberfläche wirkungsvoll versiegelt und bleibt dennoch atmungsaktiv“. Aktuell wird das Produkt „Permanon Nautica“ als Antifouling mit folgender Auslobung vertrieben: „Permanon Nautica ist ein aus speziellen oberflächenaktiven Polymeren und monomolekularem Silizium zusammengesetztes Pflegeprodukt mit einer besonderen Vernetzung und somit besonders starker Haftung versehen, welches so einen besonderen Anti-Fouling Effekt und eine erhöhte Gleitfähigkeit bewirkt... Permanon Produkte mit monomolekularem Silizium gehen keine chemische Verbindung mit dem zu beschichteten Material ein... Monomeres Silizium und deren Zerfallsprodukte sind ungiftig“ (www.permanonshop.com).

Im Auftrag der Zeitschrift „segeln“ wurde das Produkt „PERMANON macro sealant“, welches noch nicht auf dem Markt ist, über 9 Monate, von April bis Dezember 2006 auf Testplatten in den Häfen von Gelting (Ostsee) und Husum (Nordsee) auf dessen Bewuchs verhindernden Eigenschaften untersucht. Das Ergebnis wird als eine gewisse Reduktion des Bewuchses und der Haftung der angesiedelten Seepocken beschrieben (Gast, 2007): „Das Nano-Antifouling wirkte in der Tat recht gut: Zwar konnte das verwendete Mittel „Permanon macro sealant“ Bewuchs nicht vollständig verhindern, aber eine grüne Schleimschicht am Rumpf ließ sich mit Bürsten relativ leicht entfernen“.

Die Firma Permanon stellt keine Sicherheitsdatenblätter zur Verfügung, sondern gibt nur kurz gehaltene Information auf ihrer Homepage zu dem Produkt „Permanon Nautica“: „Zusammensetzung: Spezielle monomere Polymere, Siliziumderivate, Duft- und Hilfsstoffe.

Eine Schadwirkung auf Kleinlebewesen wie Ruderfußkrebse oder Insektenlarven wurde nicht beobachtet. Die Untersuchung zu dem Produkt *PERMANON* wurde von der Stiftung Tierärztliche Hochschule Hannover vom Fachgebiet Fischkrankheiten und Fischhaltung durchgeführt. Die biologische Abbaubarkeit des Produktes ist > 96% und liegt somit weit über den Anforderungen des Wasch- und Reinigungsmittelgesetzes“

(www.permanonshop.com).

Insgesamt kann aus den von Permanon auf der Homepage gelieferten Informationen geschlossen werden, dass es sich bei der Produktlinie „PERMANON“ um eine so genannte „Nanoversiegelung“ handelt, die offenbar auf nanopartikulärem Siliziumdioxid aufgebaut ist. Eine genauere Beschreibung der eingesetzten Nanomaterialien und Polymere wird nicht geliefert. Wenn es sich tatsächlich um eine monomolekulare Schicht handelt, könnte es als Nano-Komposit eingestuft werden. Auch auf Anfrage stellte die Firma keine technischen Merkblätter und Sicherheitsdatenblätter zur Verfügung.

A1.9 Solarstar Nano Glass GmbH

Die Firma Solarstar Nano Glass GmbH in Geesthacht vertreibt eine nanotechnologische Antifoulingbeschichtung: „Nano Star Antishell für Unterwasserbereiche ist ein auf Nano Sol Gel basierender, hochglänzender Beschichtungslack... dieser Nano Lack macht die hochgiftigen Antifouling Lacke überflüssig. Auf Grund der sehr hohen Korrosions- und Witterungsbeständigkeit sowie der hohen Beständigkeit gegen saure und alkalische Angriffe, ist dieser Nano Lack zur Abwehr von Algenbewuchs und Muschelbesatz (bis zu 80%) im Unterwasserbereich bestens geeignet (www.solarstar-nanoglass.de). Hinsichtlich seiner Inhaltsstoffe wird das Produkt als chromat- und bleifrei bezeichnet, eine genauere Charakterisierung der Zusammensetzung wird nicht geliefert, außer dass es sich um ein 2-Komponentensystem handelt.

Bei diesem Produkt bleibt nach den vom Hersteller gelieferten Angaben unklar, um was für eine Beschichtung es sich eigentlich handelt. Aus dem Produkttitel kann geschlossen werden, dass es sich um eine so genannte „Nano-Versiegelung“ handelt. Unklar bleibt, auf Basis von welchem 2-komponentigen Bindemittel die Beschichtung hergestellt wurde. Es werden von dem Hersteller weder Angaben zu der enthaltenen Nanokomponente gemacht, die verwandten Nanomaterialien werden nicht spezifiziert, Technische Merkblätter und Sicherheitsdatenblätter sind nicht verfügbar. Eine schriftliche Anfrage bei der Firma wurde nicht beantwortet.

Tabelle A1: Nano-Antifoulingprodukte auf dem deutschen Sportbootmarkt.
Alle Angaben laut Herstellerinformationen

Produkt	Hersteller	Anwendungs- bereich	Wirkungs- weise	Beschichtungs- Typ	Enthaltene Nano- materialien	Spezifikation der Nano- materialien	Technisches Merkblatt (T) Sicherheits- Datenblatt (S)
NanoFouling 160	Dr. Keddo	Sportboote	Antihaft	Epoxidharz (EP)	„Nanolack“	Keine Angaben	Nicht verfügbar
NanoFouling 165	Dr. Keddo	Sportboote	Antihaft	EP + Bernstein	„Nanolack“	Keine Angaben	Nicht verfügbar
NanoFouling 170	Dr. Keddo	Sportboote	Antihaft	EP + Zinkoxid	„Nanolack“	Keine Angaben	Nicht verfügbar
NanoFouling 190	Dr. Keddo	Sportboote	Antihaft	EP + PTFE (Teflon)	„Nanolack“	Keine Angaben	Nicht verfügbar
NanoFouling 205	Dr. Keddo	Sportboote	Antihaft	EP + Peroxid	„Nanolack“	Keine Angaben	Nicht verfügbar
NanoFouling 215	Dr. Keddo	Sportboote	Antihaft	EP + Wachs	„Nanolack“	Keine Angaben	Nicht verfügbar
NanoFouling 220	Dr. Keddo	Sportboote	Antihaft	EP + Silikonöl	„Nanolack“	Keine Angaben	Nicht verfügbar
NanoFouling KT	Dr. Keddo	Sportboote	Antihaft	„Chemisch festgebundener Schleim“	„Nano“	Keine Angaben	Nicht verfügbar
NanoFouling FG	Dr. Keddo	Sportboote	Antihaft	„Chemisch festgebundenes Antihaftmittel“	„NanoGlas“	Keine Angaben	Nicht verfügbar
NanoFouling TB	Dr. Keddo	Sportboote	Antihaft	„Epoxidharz + Naturöl“	„Nanolack“	Keine Angaben	Nicht verfügbar
Propellan	Dr. Keddo	Sportboote	Antihaft	Ein- komponenten Bindemittel	Keine Angaben	Keine Angaben	Nicht verfügbar
Nano Ver- siegelung für Boote u. Schiffe Antifouling	Autonano nano tech- nology	Yachten, Hochsee- yachten, Tanker, Kreuzfahrt- schiffe, Binnenschiffe	Antihaft	2-Komponenten Bindemittel Nicht spezifiziert	Keine Angaben	Keine Angaben	Nicht verfügbar
CDNano 2-K Boots- Versiegelung	Creation direkt inter- national	Sportboote	Antihaft	Nicht spezifiziert	Keine Angaben	Keine Angaben	Nicht verfügbar

Fortsetzung Tabelle A1

Produkt	Hersteller	Anwendungs-Bereich	Wirkungsweise	Beschichtungstyp	Enthaltene Nano-materialien	Spezifikation der Nano-materialien	Technisches Merkblatt (T) Sicherheitsdatenblatt (S)
Nano Safeguard 2-K Marine Sealant	Nano-Safeguard	Yachten, Hochsee-Yachten, Tanker, Kreuzfahrtschiffe, Binnenschiffe	Antihaft	Nicht spezifiziert	Keine Angaben	Keine Angaben	Nicht verfügbar
Nano NT Boot Antifouling	Addbiz Ltd	Sportboote	Antihaft	Nicht spezifiziert	Keine Angaben	Keine Angaben	Nicht verfügbar
nanoproofed protection 2K Nano Lack	Nano-proofed	Sportboote Schiffe	Antihaft	Nicht spezifiziert	Keine Angaben	Keine Angaben	Nicht verfügbar
Percenta Nano Boots-Versiegelung	Percenta	Sportboote	Antihaft	Hydrolysate und Kondensate aus Silan-Verbindungen	Keine Angaben	Keine Angaben	Verfügbar
Nanotol	EWABO	Sportboote	Antihaft	Nicht spezifiziert	Keine Angaben	Keine Angaben	Nicht verfügbar
YC Propeller-Versiegelung	VOSS-CHEMIE	Sportboote	Antihaft	Estergemisch	Keine Angaben	Keine Angaben	Verfügbar
Nautica	Permanon	Sportboote	Antihaft	nicht spezifizierte Polymere	Siliziumderivate	Keine Angaben	Nicht verfügbar
Nano Star Antishell	Solarstarnanoglass	Sportboote und Schwimm-Becken	Antihaft	Nicht spezifiziert	Keine Angaben	Keine Angaben	Nicht verfügbar

A1.10 NanoSafeguard/ Percenta AG

Die Firma „NanoSafeguard“ hat ihren Sitz in Seattle, USA, und bietet eine Antifouling-beschichtung auf nanotechnologischer Basis im Internet an. Das Produkt „NanoSafeguard 2-K Marine Sealant“ wird in Deutschland von der Firma „Percenta“ vertrieben. Die Auslobung ist mit derjenigen von NanoSafeguard identisch und wird von Percenta in folgender Weise beschrieben: „Percenta 2-K Bootsversiegelung ist ein 2- Komponenten Gemisch auf Basis der chemischen Nanotechnologie, mit dem sich ein hervorragendes Abperlverhalten von wässrigen und öligen Flüssigkeiten auf stark beanspruchten Oberflächen erzielen lässt. Das Anhaften von Muscheln, Seepocken, Algen und Fremdstoffen wird verringert,...“

Beide Firmen stellen Sicherheitsdatenblätter für die Komponenten 1 und 2 zur Verfügung. Für die Komponente 1 wird zur Zusammensetzung angegeben: „Beschichtungsmittel auf Basis von Hydrolysaten und Kondensaten aus Silanverbindungen, die im EINECS gelistet sind“. Als Lösungsmittel wird Ethanol angegeben. Das Produkt wird als schwach wassergefährdend eingestuft. Als R-Sätze wird R11 leichtentzündlich aufgeführt. Als S-Sätze: S2, S9, S16, S46, S56.

Für die Komponente 2 gibt Percenta folgende Zusammensetzung an: „Gemisch aus nachfolgend aufgeführten Stoffen mit ungefährlichen Beimengungen. Katalysator, wässrige Isopropanollösung“. Das Produkt wird als `schwach Wasser` gefährdend eingestuft.

Als R-Sätze werden angegeben: R11, R36, R67.

Als S-Sätze sind aufgeführt: S2, S9, S16, S23, S46, S56

(Alle Angaben nach Sicherheitsdatenblättern der Firma Percenta für 2-Komponenten Anti-Fouling Boote K1 und K2 vom 18.02.2008).

Es kann festgestellt werden, dass Percenta zwar Sicherheitsdatenblätter bereithält, aber dennoch unklar bleibt, welche Nanomaterialien konkret eingesetzt werden. Die entsprechenden Sicherheitsdatenblätter der Firma NanoSafeguard führen nur die entsprechenden Lösungsmittel Ethanol und Isopropanol auf (MSDS NanoSafeguard vom 01/31/2007, www.nanosafeguard.com).

A1.11 Vadlau GmbH

Die Vadlau GmbH entwickelte nach eigenen Angaben die „StayClean Nanotechnologie“ in Zusammenarbeit mit der Montan Universität in Leoben. In Firmenbroschüren wird das Prinzip dieser Technologie folgendermaßen beschrieben: „Ob auf Glas, Metall oder Kunststoff, die Wirkungsweise von StayClean- POWERnANO ist immer die gleiche: Nanopartikel...gruppieren sich durch simples Einreiben und Auspolieren so an der

Oberfläche, dass eine ultradünne, glasartige Schicht entsteht“ (www.stayclean.at). Für Sportboote bietet Vadlau die Antifoulingbeschichtung „StayClean Boot Titan“ an: „Titanhaltige Beschichtung speziell für GfK, schützt Rumpf und Deck vor Schmutz, Salz, Kalk, Algenbewuchs und UV-Licht. Besonders beständig, besonders widerstandsfähig... ab einer Geschwindigkeit von vier Knoten selbstreinigend, da das vorbeiströmende Wasser die Schmutzpartikel löst“. Auf Anfrage lieferte die Firma eine Fülle von Informationen über den Verkauf in zahlreichen europäischen Ländern sowie Technische Merkblätter und Sicherheitsdatenblätter. Im Technischen Merkblatt für „StayClean Boat“ werden als Inhaltsstoffe: Nanopartikel, Titan, Silan und Isopropanol angegeben. Im Sicherheitsdatenblatt werden nur 2- Propanol und Triethoxy (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)silan aufgeführt. Angaben zur Ökologie werden nicht gemacht. Die Kennzeichnung listet nur R und S-Sätze für 2- Propanol auf: R11, R36, R67 sowie S7, S16, S24/25, S26, S60 (Alle Angaben nach Sicherheitsdatenblatt vom 01.09.2006). Offenbar gehört diese Beschichtung ebenfalls zu den so genannten „Nano-Versiegelungen“, deren nanopartikuläre Substanzen aber nicht spezifiziert werden.

Anhang 2

Nanotechnologische Unterwasserbeschichtungen zur Reduzierung des Reibungswiderstands auf dem deutschen Sportbootmarkt

Tabelle A2: Auflistung von Unterwasserbeschichtungen mit Nanotechnologie

Produkt	Hersteller	Anwendungsbereich	Beschichtungstyp	Enthaltene Nanomaterialien	Spezifikation der Nanomaterialien	Technische Merkblätter (T) Sicherheitsdatenblätter (S)
Sport Polish	Holmenkol	Sportboote	Versiegelung	Siloxane	nicht spezifiziert	verfügbar
Aqua Speed	Holmenkol	Regatta-boote	Versiegelung	Silane und Siloxane	nicht spezifiziert	verfügbar
YC Pro Speed	VOSS-CHEMIE	Regatta-boote	Versiegelung	Nicht spezifiziert	nicht spezifiziert	verfügbar

A2.1. Holmenkol

Holmenkol ist eine Firma, die schon seit 1922 Wachse und Polituren für Sportartikel, insbesondere für Skiausrüstungen und später auch für Boote anbietet. Holmenkol und Nanogate bildeten 2002 ein Joint Venture, wobei Nanogate offenbar die Nanotechnologie für die Produkte von Holmenkol liefert (s.a. www.nanogate.de).

Holmenkol beschreibt das Prinzip seiner nanostrukturierten Beschichtungen in Anlehnung an die Topographie des Lotus-Blatts: „Die Oberfläche des Blatts besteht aus vielen kleinen Hügeln. Der Wassertropfen besitzt nur wenige Ansatzpunkte mit dem Blatt. Gießt man Wasser auf ein Lotus-Blatt, absorbiert es Schmutzpartikel und entfernt diese beim Abperlen (Abb. A1). Auf Grund der HYBRID- und der Nanotechnologie können Holmenkol Produkte mit der LOTUSHYBRIDMATRIX Versiegelung dieses Prinzip simulieren (Übersetzt nach Holmenkol, 2007).



Abb. A1: Wassertropfen auf einer Lotus-Blatt ähnlichen Oberfläche (Quelle Holmenkol, 2007).

In einer anderen Darstellung wird die Nano-Beschichtung von Holmenkol als eine geschlossene, mehrere Moleküle starke Schicht wiedergegeben (Abb. A2).

Soweit aus den Veröffentlichungen der Firma geschlossen werden kann, basieren die Versiegelungen von Holmenkol auf nanostrukturierten Oberflächen, welche eine nano-raue Oberfläche aufweisen.

Holmenkol bietet zwei Nano-Produkte für den Sportbootbereich an:

- Sport Polish + Clean
- AquaSpeed.

Sport Polish wird als „eine auf Nanotechnologie basierende Politur, die in einem Arbeitsgang reinigt und versiegelt“ beschrieben. „Sport Polish ist die ALL-in ONE Rumpfbeschichtung „die als Cleaner den Rumpf säubert, als Politur eine glatte Oberfläche erzeugt und als Sealer einen optimalen Schutz auf der Oberfläche bietet – in einem Arbeitsgang“

(www.holmenkol.de).

Holmenkol stellt Sicherheitsdatenblätter und eine Liste der Inhaltsstoffe nach Detergentienverordnung (EC No 648/2004) zur Verfügung. Hiernach enthält Sport Polish folgende Inhaltsstoffe:

- Quarz
- Kaolin
- Hexamethyldisiloxan
- Polyether-Alkyl-Polymethyl-Siloxan-Copolymer
- Glycidylpolydimethylsiloxan
- Phosphorsäureester
- Xanthan
- N-, Iso-, und zyklische aliphatische Kohlenwasserstoffe
- 2-Brom-2-Nitropropan-1,3-diol
- Methylchlorisothiazolinon
- Methylisothiazolinon.

In den Angaben zur Ökologie wird angegeben, dass die ökotoxischen Wirkung und das Mobilitäts- und Akkumulationspotenzial nicht ermittelt wurden. Zudem wird angegeben, dass das Produkt teilweise biologisch abbaubar ist.

Als R-Sätze werden aufgeführt: R10, R11, R36/38, R38, R43, R48/20, R51/53, R65, R67.

Als S-Sätze werden aufgeführt: S2, S23, S24/25, S46

(Alle Angaben nach Sicherheitsdatenblatt vom 9.6.2005).

Auf Anfrage nach den eingesetzten Nanomaterialien erklärte die Firma: „Das Produkt ist auf Basis der chemischen Nanotechnologie formuliert und enthält keine isolierten Nanopartikel. Die verwendeten Wirkstoffe erzeugen nanostrukturierte Schichten und binden chemisch fest an die Substrat-Oberfläche an. Die versiegelte Oberfläche setzt keine Nanopartikel frei, ein Auslaugen von Wirkstoffen findet nicht statt“ (pers. Mitt. Dr. M. Schütz, Holmenkol vom 06.03.2008).

Zudem bietet Holmenkol „AquaSpeed“ für Regattaboote an, welches als „einzigartiges Oberflächenfinish gegen Reibungsverluste und Verschmutzung am Rumpf“ beschrieben wird. „Es verringert den Bewuchs im Unterwasserbereich und erleichtert so das Reinigen von Kielbooten während einer Regatta, bei der die Boote abends nicht ausgekrant werden können“ (www.holmenkol.com). Die Bewuchs hemmende Wirkung ist jedoch nicht mit der von Antifoulingssystemen zu vergleichen, die Verringerung des Reibungswiderstands steht eindeutig im Vordergrund (pers. Mitt. Dr. M. Schütz, Holmenkol vom 06.03.2008).

Holmenkol stellt für „Aqua Speed“ ein Sicherheitsdatenblatt zur Verfügung, in dem das Produkt als „flüssige Politur mit wachsartigen Bestandteilen“ beschrieben wird. Eine Angabe der gefährlichen Inhaltsstoffe entfällt. In den Angaben zur Ökologie wird angegeben: „Durch abiotische Vorgänge in gewissem Umfang abbaubar, eine Bioakkumulation ist nicht bekannt“ (Alle Angaben nach Sicherheitsdatenblatt vom 9.6.2005).

Auf Anfrage zu den enthaltenen Nanomaterialien erklärte Holmenkol: „Das Produkt besteht aus selbstorganisierenden Schichten auf Basis von Silanen und Siloxanen mit langen Kohlenwasserstoffketten... Das Produkt ist auf Basis der chemischen Nanotechnologie formuliert und enthält keine isolierten Nanopartikel. Die verwendeten Wirkstoffe erzeugen nanostrukturierte Schichten auf der Substrat-Oberfläche. Die behandelte Oberfläche setzt keine Nanopartikel frei, ein Auslaugen von Wirkstoffen findet nicht statt“ (pers. Mitt. Dr. M. Schütz, Holmenkol vom 06.03.2008).

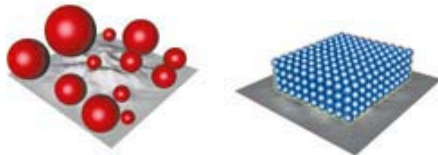


Abb. A2: Herkömmliche Beschichtung mit unzureichender Bedeckung des Untergrunds, Holmenkol Nano-Beschichtung mit geschlossener Bedeckung des Untergrunds (Quelle: Holmenkol, 2007).

In einer bisher nur in englischer Sprache verfügbaren Broschüre gibt Holmenkol ausführlichere Angaben zu der Sicherheit ihrer Nano-Produkte in der Applikation. Alle Produkte seien toxikologischen Tests unterzogen worden. Es würden in den Produkten keine freien Nanopartikel eingesetzt, sondern nur eingeschlossen in eine Matrix. Da fast alle Holmenkol-Produkte in Spray-Form angeboten werden, sei die Zusammensetzung so gewählt worden, dass keine Tropfen mit kleineren Durchmessern als 100 µm erzeugt würden, um Lungenschädigungen zu vermeiden. Nach Trocknung der Beschichtung würden keine Nanopartikel ausgewaschen oder abgegeben (Holmenkol, 2007).

A2.2. VOSSCHEMIE

In der Produktlinie Yachtcare bietet die VOSSCHEMIE (s.a. Kap. 3.1.7) auch eine Unterwasserversiegelung basierend auf der „Nano-Wachstechnologie“ für Jollen, Katamarane und Regattaboote an: „YC Pro Speed“. Im technischen Merkblatt wird angeführt, dass dieses Produkt „zielgerichtet für Jollen- und Katamaransegler im Regattasport entwickelt worden“ ist. „Basierend auf der modernen Nano-Wachstechnologie optimiert bzw. minimiert YC Pro Speed den Wasserablauf von Oberflächen.

Die Oberflächenspannung und der Reibungswiderstand gegenüber dem Wasser wird deutlich reduziert (www.yachtcare.com). Im Sicherheitsdatenblatt wird das Produkt als „Mischung organischer Lösemittel mit besonderen Zusätzen“ beschrieben. Als gefährlich Inhaltsstoffe werden genannt: Propan-2-ol, Hexamethyldisiloxan, Naphtha, Methylperfluorbutylether, Methylperfluorisobutylether. Zur Ökologie wird angegeben, dass das Produkt biologisch abbaubar ist und ökotoxikologische Daten nicht vorliegen. In den Datenblättern wird keine weitere Spezifizierung der enthaltenen Nanopartikel gegeben (alle Angaben nach Sicherheitsdatenblatt vom 19.09.2006).

Anhang 3

Kurzbeschreibung der Produkte auf dem Markt der professionellen Schifffahrt

A3.1 Hempel

Die Firma Hempel bietet bisher als erster professioneller Beschichtungstoffhersteller eine selbstpolierende und selbstglättende Antifoulingbeschichtung mit einem Bindemittel an, welches auf Nano-Acrylat Kapseln besteht. Der Kern dieser Kapseln enthält ein hochreaktives Acrylat. Dies ist die Bindemittel-Komponente, die in erster Linie für den selbstpolierenden Effekt in der Beschichtung verantwortlich ist. Dieser reaktive Kern ist von einer Schale aus hydrophoben Acrylat Polymer umgeben, welche die Penetration des Seewassers in den Kern steuert. Darüber hinaus wird offenbar auch über die Schale die kontrollierte Freisetzung von Bioziden gesteuert. Möglicherweise werden die Biozide an der Schalenoberfläche adsorptiv gebunden und in Abhängigkeit von der Hydrolysegeschwindigkeit des Acrylats der Schale freigesetzt. Über die Größe, sphärische Struktur oder weitere physikochemische Eigenschaften der Nanokapseln werden keine Aussagen gemacht. Dagegen werden in einer sehr ausführlichen Produktbroschüre skizzenartige Darstellungen gegeben (Abb. A3). Die Firma liefert sehr ausführliche Sicherheitsdatenblätter und Produktdatenblätter. Aus diesen geht hervor, dass als wirksame Biozide Kupfer(I)oxid, Kupferpyrithion und Zinkoxid freigesetzt werden. Zudem werden als gefährliche Inhaltsstoffe (Lösungsmittel und Füllstoffe) Xylol, synthetische Mineralfasern, Ethylbenzol, 4-methylpentan-(2) und Naphthan angeführt.

Unter den Angaben zur Ökologie wird das Produkt als stark `Wasser gefährdend` eingestuft. Als R-Sätze werden aufgeführt: R10, R23, R38, R50/53 und als S-Sätze: S23, S38, S45. Das Produkt wird für die professionelle Schifffahrt für schwere Bewuchsbedingungen in Küstengewässern angeboten.

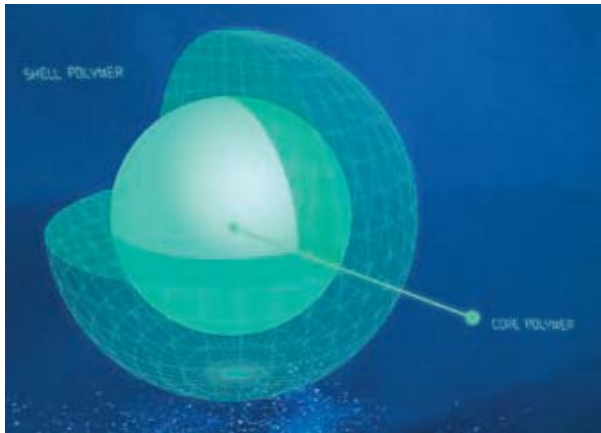


Abb. A3: Acrylat Nanokapsel mit Schale (shell polymer) und Kern (core polymer) (Hempel, 2008).

Tabelle A3: Nano-Antifoulingssysteme für die professionelle Schifffahrt

Produkt	Hersteller	Beschichtungs- typ/Additiv	Enthaltene Nano Materialien	Spezifikation der Nano Materialien	Technische Merkblätter Sicherheits- Datenblätter
Globic NCT	Hempel	Erodierende Antifouling	Acrylat- Kapseln	unzureichend	verfügbar
I- CanNano™	Innovation Center for Applied Nano- technology	2-Komponenten Epoxid	Nano-Silber	keine Angaben	nur Technische Merkblätter
ProGlide™	XureX Nano- Coatings Corp.	keine Angaben	keine Angaben	keine Angaben	nicht verfügbar
Easy Flow Safe	SAFE Marine Technologies	Hybrid-Silikon Epoxid	Silizium- dioxid	keine Angaben	verfügbar

A3.2 I-CanNano™ (Innovation Center for Applied Nanotechnology)

Diese indische Firma bietet neben nanotechnologischen Materialien und Beschichtungen für zahlreiche industrielle Anwendungen auch eine Antifoulingbeschichtung an. Diese 2-Komponenten Epoxid Antifoulingbeschichtung („Nano Marine Anti-foul Paint“) wird von dem Hersteller als TBT-, chrom- und bleifreie Antifouling, welche keine Biozide enthalten soll, ausgelobt. Im Widerspruch dazu wird angegeben, dass die Beschichtung Nano-Silber und eine nicht spezifizierte Legierung mit antibakteriellem und Algenbewuchs verhinderndem Effekt enthält (www.ican-nano.com, 18.06.2008). Das Epoxid hat einen Festkörperanteil von 66,5% und enthält somit einen reduzierten VOC-Gehalt (s.a. Gnass & Watermann 2007). Der Hersteller erklärt, dass die Beschichtung sich eigenständig anordnende anorganische

Nanopartikel enthält, welche zu einer glatten Oberfläche, einer Antihaftwirkung, einer hohen Beständigkeit gegen UV-Strahlung und einer hohen Kratz- und Abriebsfestigkeit führen sollen. Für die Antifoulingbeschichtung ist nur ein technisches Merkblatt verfügbar, Sicherheitsdatenblätter existieren nicht.

A3.3 XUREX Nano-Coatings Corp.

Diese Firma mit Sitz in Albuquerque, New Mexiko, USA, stellt seit elf Jahren Beschichtungen auf nanotechnologischer Basis her. Sie charakterisiert ihre Technologie als einzigartig im Hinblick auf die Durchdringung des Substrats. Es soll eine chemische Bindung mit den freien Ionen an der Oberfläche des Substrats eingegangen werden. Dies ermögliche der Nano-Beschichtung ein permanenter und integraler Bestandteil des Substrats zu werden.

Das Produkt Proglide™ wird als inerte, biozidfremde und hocheffektive Antifoulingbeschichtung ausgelobt, welche für militärische Einheiten, kommerzielle Schiffe und Sportboote einsetzbar sein soll. Eine genauere Zusammensetzung wird nicht angegeben. (Alle Angaben nach: www.xurex.com, 18.06.2008). Auch auf Nachfrage wurden weder technische Merkblätter noch Sicherheitsdatenblätter von der Firma zur Verfügung gestellt

A3.4 Safe Marine Nanotechnologies

Diese italienische Firma bietet Beschichtungen für alle Schiffsbereiche, inklusive des Unterwasserbereichs an. Das Produkt der italienischen Firma SAFE Marine Technologies wird als lösungsmittelfreies 2-Komponenten-Epoxid angeboten. Es soll laut Herstellerangaben im Technischen Merkblatt „eine niedrige Oberflächenspannung mit den anerkannten Eigenschaften herkömmlicher Antifoulings verbinden“. Dieses bedeutet, dass es sich hier um ein Epoxid-Silikon-Hybrid handelt, welches durch seine niedrige Oberflächenspannung einen Antihaft-Effekt auf die Wasserorganismen ausüben soll und zudem Biozide freisetzt. Die organische Komponente kann bei diesem Beschichtungstyp ein Epoxid, Acrylat, Polyether oder Silikon sein. Die anorganische Komponente besteht aus Siloxanen oder organisch modifizierten Siloxanen. Um eine Phasentrennung zu vermeiden, werden im Sol-Gel-Verfahren organisch-anorganische Netzwerke hergestellt. Dieses geschieht durch den Einsatz von hydrolysiertem Tetraethoxysilan und führt über die Bildung von nano-strukturiertem Siliziumdioxid zur Hybridbeschichtung. So können Beschichtungen mit extrem hoher Abriebfestigkeit und sehr geringen VOC-Gehalten produziert werden (Prezzi 2008). Die Wirksamkeit soll maximal 30 Monate betragen. Das Produkt kann gerollt, gestrichen oder im Airless-Verfahren aufgesprüht werden.

Laut Sicherheitsdatenblatt enthält das Antifouling die folgenden Biozide:

- Kupfer(I)oxid mit Gehalten von 25 - 50%
- Zink- Pyrithion mit Gehalten von 3 - 5%

Zudem werden gemäß Gefahrstoffverordnung deklariert:

- Bisphenol A 30 – 50 %
- Tetra-ethyl-orthosilikat (TEOS) 10 – 20%.

In den verfügbaren Sicherheitsdatenblättern werden für die Komponente A folgende S-Sätze angegeben: S26, S36/37, S43, S44, S61.

Als R-Sätze werden aufgeführt: R10, R20/22, R23, R36/38, R36/37, R38, R41, R43, 50.

Für die Komponente B werden folgende S-Sätze angegeben: S7, S16, S26, S43, S36/37/39, S45, S61.

Als R-Sätze werden aufgeführt: R20/22, R22, R34, R35, R35, R37, R36/38, R43, R48/22, R50/53, R52/53, R52/53, R63.

Hinsichtlich der Ökotoxikologie ist die Komponente B als stark `Wasser gefährdend` eingestuft. Das Endprodukt wird als nicht ökotoxisch eingestuft, bzw. liegen keine Daten hierzu vor. Alle Angaben nach: www.safenanotech.com.

Anhang 4

Einzelkomponenten zur Beschichtungsstoffherstellung auf der Basis von Nanomaterialien

A4.1 Byk Additive

Die Firma Byk bietet für Unterwasserbeschichtungen zahlreiche Additive an, welche besonders die rheologischen Eigenschaften von Antikorrosionssystemen verbessern sollen. Zudem sollen eine Verbesserung der Eigenschaft als Wassersperrschicht, eine hohe Abriebfestigkeit und die Applizierbarkeit in hohen Schichtdicken ohne Absackungen erzielt werden. Als Nano-Materialien werden angeboten:

- Siliziumdioxid (Partikelgröße 20 nm)
- Ceroxid (Partikelgröße 10 nm)
- Zinkoxid (Partikelgröße 40 nm)
- Aluminiumoxid (Partikelgröße 40 nm).

Die Additive enthalten ca. 40% nanopartikuläre Substanzen, die in Gehalten von 1–5 % zugesetzt werden können. Unterwasserbeschichtungen, für die diese Additive angeboten werden, sind Epoxide, Polyurethane, Polyvinyle oder Polyacrylate (www.byk.com).

A4.2 Evonik (ehem. Degussa)

Die Firma Evonik (der Firmenname wurde nach einer Umstrukturierung von Degussa in Evonik geändert), bietet zahlreiche Nanomaterialien und auch nanopartikuläres Zinkoxid als rheologisches Hilfsmittel für die Herstellung von Unterwasserbeschichtungen von Schiffen an. In Beschichtungssystemen dient es der Vernetzung und im Unterwasserbereich auch dem Korrosionsschutz. Nanopartikuläres Zinkoxid mit einer durchschnittlichen Größe von 128 nm wird in einer hydrophilen Version und einer hydrophoben Version silanisiert angeboten. Nanopartikuläres Zinkoxid ist sehr reaktiv und besetzt pro Gramm eine Oberfläche von 20 – 25 m². Die Firma stellt ausführliche technische Merkblätter und ein Sicherheitsdatenblatt zur Verfügung (Alle Angaben nach: www.advancedmaterials.com, Stand 18.06.2008).

Tabelle A4: Nano-Komponenten für Beschichtungsstoffhersteller

Produkt	Hersteller	Beschichtungs-komponente	Enthaltene Nano-materialien	Spezifikation der Nano-materialien	Technische Merkblätter Sicherheits-Datenblätter
Nanobyk 3650 & 3600	Byk	Additiv	Silizium-dioxid Aluminium-oxid	Ja	Verfügbar
AdNano Zink Oxid	Evonik	Additiv	Zinkoxid	Ja	Verfügbar
NanoArc Copper Oxide	Nanophase	Biozid	Kupfer	Ja	Verfügbar

A4.3 Nanophase Technologies

Die Firma Nanophase Technologies mit Sitz in Chicago produziert zahlreiche Nano-materialien für Industrie und Endverbraucher. Für den Antifoulingbereich bietet Nanophase zwei Biozide in nanopartikulärer Form an: Kupferoxid und Zinkoxid. Die besondere Wirksamkeit dieser Biozide als nanopartikuläre Substanzen wird in der besseren Einbettung in das Bindemittel und die langsamere Abgabe von Metallkationen an das Wasser beschrieben. Nanophase bietet nanopartikuläres Kupfer(II)oxid als „NanoArc Copper Oxide“ mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 31 nm und einer reaktiven Oberfläche von 32 m² pro Gramm an.

In dem verfügbaren Sicherheitsdatenblatt wird „NanoArc Copper Oxide“ wie agglomeriertes Kupferoxid behandelt und ausgewiesen. Es finden sich dort keine Hinweise zu den Besonderheiten der nanopartikulären Form. Nanophase kündigt auf seiner Homepage, dass demnächst auch beschichtetes nanopartikuläres Zinkoxid lieferbar sein wird. Als mögliche Beschichtungen werden genannt: Silber, Kupfer und Aluminium (Alle Angaben nach: www.nanophase.com , 20.06.2008).

Anhang 5

Aktualisierte Marktrecherche aus Mai 2010

A5.1 Produktliste 2010

a) Biozidfreie Bewuchsschutzbeschichtungen

Antihaftbeschichtungen

1. Biotard (Durosol AG)
2. Cruiser Future/ Cruiser Eco (International)
3. Haifischhaut (Vosschemie)
4. Inharmony 100+ Infinale 100 (Innoskins)
5. Neosil (Epifanes)
6. Seajet Pellerclean (Chugoku)
7. Slip-Way Antifouling D92 (van Höveling Farben)
8. Werdol Kupferfrei (Epifanes)
9. Werdol Silverpaint Medium (Epifanes)
10. YC Prop Spray (Vosschemie)

Beschichtungen mit anorganischen Zinkverbindungen, die nicht als Biozide gelistet sind

11. Foul-Away (Epifanes)
12. Inversalu (Meta Chantier Naval SARL)
13. LeFant Allcoast Wasserbasiert (Lotrèc)
14. LeFant P&D (Lotrèc)
15. LeFant Power Plus (Lotrèc)
16. LeFant SPF Mark5 (Lotrèc)
17. LeFant TF (Lotrèc)
18. LeFant X3 Racing (Lotrèc)
19. Metagrip (Meta Chantier Naval SARL)
20. NonStop Eco (Jotun)
21. Seajet 036 Shogun Eco (Chugoku)

b) Biozidfreie, technische/mechanische Bewuchsschutzsysteme

Hebe- und Liftanlagen für Boote

22. Bootslift „clu“ (j.w. schaefer Metallverarbeitung)
23. SunstreamFloatlift (Poker-Run-Boats Ltd.)
24. Sunstream SunLift (Poker-Run-Boats Ltd.)
25. Sunstream SunPort (Poker-Run-Boats Ltd.)
26. Hydraulische Bootslifte (boatlifteurope)
27. FrontMount „FM“ Series (HydroHoist International)
28. HydroPort-2 PWC Platform (HydroHoist International)

29. Pneumatische Bootslifte (boatlifteurope)
30. Side-Tie „B“ Model (HydroHoist International)
31. UL2 Shallow Water Lift (HydroHoist International)
32. UltraLift-2 Model “UL2” (HydroHoist International)

Mechanische Installationen

33. Algenfolie (Big Easy Cleaner)
34. Big Easy Cleaner (Big Easy Cleaner)
35. Schiffswaschanlage (clean port europe Ltd.)

Elektrische Installationen

36. barnaclean (barnaclean)
37. EcopHas (bioplan)

c) Beschichtungen mit Nanopartikeln

38. Boot Versiegelung Antifouling (autonano)
39. Biocyl (Nanocyl)
40. Nano NT Antifouling (Addbiz Ltd.)
41. Nanoprom Antifouling Lackschutz (HF-nanotec)
42. Nanoproofed protection 2K nano Lack (nanoproofed)
43. NanoPropellan TD (Dr. Keddo)
44. NanoPropellan 12 (Dr. Keddo)
45. Nanotol (CeNano)
46. Percenta 2-K Boots-Versiegelung (Percenta)
47. Permanon Nautica (Permanon)
48. ProFouling (Dr. Keddo)
49. StayClean Boot Titan (Vadlau)
50. TOP Nano Star Antishell (Nordform)
51. YC Pro Speed (Vosschemie)

d) Biozidhaltige Bewuchsschutzbeschichtungen

Beschichtungen mit Kupferverbindungen

52. AIII-Classic Antifouling (Wohlert Lackfabrik)
53. Brons Bottom Paint Kupferbronze (Epifanes)
54. Cuprotect (Ecosea)
55. Hempel Water Glide (Hempel)
56. HW 90 Antifouling (Wohlert Lackfabrik)
57. Kupferbronze-Antifouling D89 (v. Höveling Farben)
58. LB 25 Antifouling (Wohlert Lackfabrik)
59. Nautico Aalglatt Kupfer (Anwander & Co.)
60. Nautico Plastorex 2-K Unterwasser Kupferbronze (Anwander & Co)
61. Nautico Kupferbronze (Anwander & Co)
62. PFT Hartantfouling (Wohlert Lackfabrik)

- 63. Raffaello (Veniziani)
- 64. Trilux Prop-O-Drev (International)
- 65. Racing (Jotun)
- 66. VC 17m (International)

Beschichtungen mit Kupferverbindungen und (an)organischen Kobioziden

- 67. ACRÜ Copolymer Antifouling (A.C.C. Rüegg)
- 68. Antifouling Schlickrutscher (A.C.C. Rüegg)
- 69. Antifouling Y 88 D17 (v. Höveling Farben)
- 70. AWLSTAR Gold Label (AWL Grip Europe)
- 71. AWN Antifouling Selbstpolierend (Hempel)
- 72. AWN Hart-Antifouling (Hempel)
- 73. Biotox Hartantifouling D91 (v. Höveling Farben)
- 74. Blanc Sprint (Veniziani)
- 75. Cruiser UNO (International)
- 76. Gummipaint AF (Veniziani)
- 77. Hempel Aluxtra (Hempel)
- 78. Hempel Glide Cruise (Hempel)
- 79. Hempel Glide Speed (Hempel)
- 80. Hempel hard Racing (Hempel)
- 81. Hempel Mille Dynamic (Hempel)
- 82. Hempel Prop AF (Hempel)
- 83. Interspeed Ultra (International)
- 84. Mare Nostrum Antifouling (Jotun)
- 85. Micron Extra (international)
- 86. Micron Optima (International)
- 87. Nautical (International)
- 88. Nautico Aalglatt Color (Anwander & Co)
- 89. Nautix A1 (Nautix)
- 90. Nautix A2 (Nautix)
- 91. Nautix A3 (Nautix)
- 92. Nautix A4 (Nautix)
- 93. Nautix A3 T.Speed (Nautix)
- 94. Nautix A4 T. Speed (Nautix)
- 95. NewPro Antifouling Super-Life (NewPro)
- 96. NonStop (Jotun)
- 97. PTFE Hartantifouling (Chugoku)
- 98. Racing (Jotun)
- 99. Raffaello bianca Racing (Veneziani)
- 100. Rhumbeline-Antifouling D90 (v. Höveling Farben)
- 101. Seajet 031 Samurai (Chugoku)
- 102. Seajet 033 Shogun (Chugoku)
- 103. Seajet 034 Emperor (Chugoku)

- 104. Seajet 037 Coastal (Chugoku)
- 105. Speedy Carbonium (Veneziani)
- 106. Trilux (International)
- 107. VC 17m Extra Bright White (International)
- 108. VC Offshore with Teflon (International)
- 109. YC Antifouling Eco (Hempel)

Beschichtungen mit organischem Hauptbiozid

- 110. Aqualine Spray (Jotun)
- 111. Chloorrubber Antifouling (Sikkens Yachtpaints)
- 112. Hempel Millestar (Hempel)
- 113. Seajet 039 Platinum (Chugoku)
- 114. Selfpolishing Antifouling 2000 CF (Sikkens Yachtpaints)
- 115. VC 17m Extra Fluoro Orange (International)
- 116. VC 17m Extra Graphite (International)

e) Biozidhaltige, technische Bewuchsschutzsysteme

Elektrochemische Installationen

- 117. FoulfreeSystem (Kreatech)
- 118. Jobeck AF Strom (Jobeck)

A5.2 Unterwasserbeschichtungen mit Nanotechnologie auf dem deutschen Sportbootmarkt, 2010

Boot Versiegelung Antifouling Autonano

Produktbeschreibung

Produktkategorie: Beschichtungen mit Nanopartikeln

Kurzbeschreibung: 2-Komponenten-Gemisch auf Basis der chemischen Nanotechnologie

Beschichtungstyp: Nicht-erodierend

Standzeit: Keine Angaben

Lösungsmittel: Keine Angaben

Wirkungsprinzip

Mechanismus: Antihalt

Spezifikation der Nanopartikel: Keine Angaben

Anwendungsbereich/ Hinweise

Gewässertyp: Alle Gewässer

Untergrund: Keine Angaben

Operationsprofil: Keine Angaben

Applikation: `do-it-yourself`-Applikation möglich

Bemerkungen: Antihalt-Effekt; Boot muss zwischendurch abgereinigt werden

Hersteller/ Vertrieb/ Bezugsquellen

Hersteller: autonano

www.autonano.de

Vertrieb: autonano

Utrechter Str. 45

13347 Berlin

www.autonano.de

Bezugsquelle: Das Produkt ist über den Internet-Shop erhältlich

**Biocyl
Nanocyl****Produktbeschreibung**

Produktkategorie: Beschichtungen mit Nanopartikeln

Kurzbeschreibung: Beschichtung auf Basis von Silikonharzen mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen

Beschichtungstyp: Nicht-erodierend

Standzeit: Keine Angaben

Lösungsmittel: Keine Angaben

Wirkungsprinzip

Mechanismus: Antihaft

Spezifikation der Nanopartikel: Kohlenstoff-Nanoröhrchen

Anwendungsbereich/ Hinweise

Gewässertyp: Alle Gewässer

Untergrund: Keine Angaben

Operationsprofil: Ab 4 kn

Applikation: `do-it-yourself`-Applikation möglich

Hersteller/ Vertrieb/ Bezugsquellen

Hersteller: Nanocyl s.a.

www.nanocyl.com

Vertrieb: Nanocyl s.a.

Rue de l'Essor, 4

B-5060 Sambreville

Belgium

www.nanocyl.de

Bezugsquelle: Das Produkt ist über den Hersteller erhältlich

**Nano NT Antifouling
Addbiz Ltd & Co KG****Produktbeschreibung**

Produktkategorie: Beschichtungen mit Nanopartikeln

Kurzbeschreibung: Hydrophobe und oleophobe Nanoversiegelung

Beschichtungstyp: Nicht-erodierend

Standzeit: Mehrere Jahre

Lösungsmittel: Keine Angaben

Wirkungsprinzip

Mechanismus: Antihaft

Spezifikation der Nanopartikel: Keine Angaben

Anwendungsbereich/ Hinweise

Gewässertyp: Salzwasser

Untergrund: Aluminium, GFK, Metalle, Kunststoffe

Operationsprofil: Keine Angaben

Applikation: `do-it-yourself`-Applikation möglich

Bemerkungen: Anhaftverhalten von Organismen wird stark verringert

Hersteller/ Vertrieb/ Bezugsquellen

Hersteller: Addbiz Ltd & Co KG

www.nano-nt.com

Vertrieb : www.nano-nt.de

Bezugsquelle: Das Produkt ist über den Internetvertrieb erhältlich

Nanoprom Antifouling Lackschutz

HF-nanotec

Produktbeschreibung

Produktkategorie: Beschichtungen mit Nanopartikeln

Kurzbeschreibung: Lackschutz, Konservierung von lackierten Schiffsoberflächen

Beschichtungstyp: Nicht-erodierend

Standzeit: Keine Angaben

Lösungsmittel: Keine Angaben

Wirkungsprinzip

Mechanismus: Antihaft

Spezifikation der Nanopartikel: Keine Angaben

Anwendungsbereich/ Hinweise

Gewässertyp: Salzwasser

Untergrund: Keine Angaben

Operationsprofil: Keine Angaben

Applikation: `do-it-yourself`-Applikation möglich

Bemerkungen: Fließwiderstand wird verringert, verbesserter Korrosionsschutz, verringert das Algenwachstum

Hersteller/ Vertrieb/ Bezugsquellen

Hersteller: HF-nanotec

www.nanoprom.de

Vertrieb : HF-nanotec

www.nanoprom.de

Bezugsquelle: Das Produkt ist über den Internet-Shop erhältlich
(Shop noch nicht eröffnet!)

**Nanoproofed protection 2K nano Lack
nanoproofed GbR**

Produktbeschreibung

Produktkategorie: Beschichtungen mit Nanopartikeln

Kurzbeschreibung: 2-Komponenten-Nanolack mit Antifoulingseigenschaften für

Unterwasserschiff, Propeller, Ruderanlagen und Antriebe
Beschichtungstyp: Nicht-erodierend
Standzeit: Keine Angaben
Lösungsmittel: Keine Angaben

Wirkungsprinzip

Mechanismus: Antihaft

Spezifikation der Nanopartikel: Keine Angaben

Anwendungsbereich/ Hinweise

Gewässertyp: Alle Gewässer
Untergrund: GFK, Aluminium, Edelmetall, Holz, Kunststoff
Operationsprofil: Keine Angaben
Applikation: `do-it-yourself`-Applikation möglich
Bemerkungen: Zweimaliger Anstrich wird empfohlen

Hersteller/ Vertrieb/ Bezugsquellen

Hersteller: nanoproofed GbR
www.nanoproofed.de
Vertrieb: nanoproofed Illing GbR
Am Schmiedeberg 1b
23701 Süsel
www.shop.strato.de
Bezugsquelle: Das Produkt ist über den Internet-Shop erhältlich

**NanoPropellan TD
Dr. Keddo****Produktbeschreibung**

Produktkategorie: Beschichtungen mit Nanopartikeln
Kurzbeschreibung: Transparentes Nanoantifouling speziell für Propeller, Ruderanlagen
Beschichtungstyp: Nicht-erodierend
Standzeit: Mehrere Saisons
Lösungsmittel: Keine Angaben

Wirkungsprinzip

Mechanismus: Antihaft

Spezifikation der Nanopartikel: Keine Angaben, aber Biozid(e) enthaltend

Anwendungsbereich/ Hinweise

Gewässertyp: Alle Gewässer
Untergrund: Bronze, Edelstahl
Operationsprofil: Keine Angaben
Applikation: `do-it-yourself`-Applikation möglich

Hersteller/ Vertrieb/ Bezugsquellen

Hersteller : Dr. Keddo GmbH
www.keddo.de
Vertrieb: Dr. Keddo GmbH
Innungstr.45
50354 Hürth-Gleuel
www.keddo.de
Bezugsquelle: Das Produkt ist über den Hersteller erhältlich

NanoPropellan 12
Dr. Keddo**Produktbeschreibung**

Produktkategorie: Beschichtungen mit Nanopartikeln

Kurzbeschreibung: Einkomponentiges Nanoantifouling speziell für Propeller, Ruderanlagen

Beschichtungstyp: Nicht-erodierend

Standzeit: Mehrere Saisons

Lösungsmittel: Keine Angaben

Wirkungsprinzip

Mechanismus: Antihaft

Spezifikation der Nanopartikel: Keine Angaben, aber Biozid(e) enthaltend

Anwendungsbereich/ Hinweise

Gewässertyp: Alle Gewässer

Untergrund: Bronze, Edelstahl

Operationsprofil: Keine Angaben

Applikation: `do-it-yourself`-Applikation möglich

Hersteller/ Vertrieb/ Bezugsquellen

Hersteller: Dr. Keddo GmbH

www.keddo.de

Vertrieb: Dr. Keddo GmbH

Innungstr.45

50354 Hürth-Gleuel

www.keddo.de

Bezugsquelle: Das Produkt ist über den Hersteller erhältlich

Nanotol**CeNano GmbH & Co. KG****Produktbeschreibung**

Produktkategorie: Beschichtungen mit Nanopartikeln

Kurzbeschreibung: Zweikomponentige, hydrophobe, lipophobe und oleophobe

Nanoversiegelung mit Nano-Polymeren

Beschichtungstyp: Nicht-erodierend

Standzeit: Keine Angaben

Lösungsmittel: Keine organischen Lösemittel

Wirkungsprinzip

Mechanismus: Antihaft

Spezifikation der Nanopartikel: Keine Angaben

Anwendungsbereich/ Hinweise

Gewässertyp: Alle Gewässer

Untergrund: Alle Untergründe

Operationsprofil: Keine Angaben

Applikation: `do-it-yourself`-Applikation möglich

Hersteller/ Vertrieb/ Bezugsquellen

Hersteller: CeNano GmbH & Co. KG

www.cenano.de

Vertrieb : CeNano GmbH & Co. KG

Hochfellnstr. 13

84427 St. Wolfgang

www.cenano.de

Bezugsquelle: Das Produkt ist über den Hersteller erhältlich

**Percenta 2-K Boots-Versiegelung
Percenta AG****Produktbeschreibung**

Produktkategorie: Beschichtungen mit Nanopartikeln

Kurzbeschreibung: Hydrophobes, oleophobes 2-Komponenten-Gemisch aus Basis der chemischen Nanotechnologie

Beschichtungstyp: Nicht-erodierend

Standzeit: Keine Angaben

Lösungsmittel: Keine Angaben

Wirkungsprinzip

Mechanismus: Antihaft

Spezifikation der Nanopartikel: Keine Angaben

Anwendungsbereich/ Hinweise

Gewässertyp: Alle Gewässer

Untergrund: Alle Untergründe

Operationsprofil: Keine Angaben

Applikation: `do-it-yourself`-Applikation möglich

Bemerkungen : Beschichtung erfordert regelmäßige Reinigung der Oberflächen

Hersteller/ Vertrieb/ Bezugsquellen

Hersteller: Percenta AG

www.percenta.de

Vertrieb: Percenta AG

Forsthaus Weyern 1

52355 Düren

www.percenta.de

Bezugsquelle: Das Produkt ist über den Hersteller erhältlich

**Permanon Nautica
Permanon GmbH****Produktbeschreibung**

Produktkategorie: Beschichtungen mit Nanopartikeln

Kurzbeschreibung: Nano-Versiegelung aus oberflächenaktiven Polymeren und monomolekularem Silizium

Beschichtungstyp: Nicht-erodierend

Standzeit: Mehrere Monate

Lösungsmittel: Keine Angaben

Wirkungsprinzip

Mechanismus: Antihaft

Spezifikation der Nanopartikel: Monomolekulares Silizium

Anwendungsbereich/ Hinweise

Gewässertyp: Süßwasser

Untergrund: Alle lackierten Oberflächen im Unterwasserbereich

Operationsprofil: Keine Angaben

Applikation: `do-it-yourself`-Applikation möglich

Hersteller/ Vertrieb/ Bezugsquellen

Hersteller: Permanon GmbH

www.permanon.de

Vertrieb: Cleanandprotectshop

Alfredstr. 270

45133 Essen

www.cleanandprotectshop.de

Bezugsquelle: Das Produkt ist direkt über den angegebenen Vertrieb erhältlich

ProFouling

Dr. Keddo

Produktbeschreibung

Produktkategorie: Beschichtungen mit Nanopartikeln

Kurzbeschreibung: Gelartige Beschichtung

Beschichtungstyp: Nicht-erodierend

Standzeit: Nicht bekannt

Lösungsmittel: Keine Angaben

Wirkungsprinzip

Mechanismus: Antihaft

Spezifikation der Nanopartikel: Keine Angaben, aber Biozid(e) enthaltend

Anwendungsbereich/ Hinweise

Gewässertyp: Alle Gewässer

Untergrund: speziell für Gummischlauchboote, aber auch für GFK und Lack geeignet

Operationsprofil: Keine Angaben

Applikation: `do-it-yourself`-Applikation möglich

Bemerkungen: Für kurzen Aufenthalt im Wasser, verhindert das Durchdringen von Feuchtigkeit ins GFK

Hersteller/ Vertrieb/ Bezugsquellen

Hersteller: Dr. Keddo GmbH

www.keddo.de

Vertrieb: Dr. Keddo GmbH

Innungstr.45

50354 Hürth-Gleuel

www.keddo.de

Bezugsquelle: Das Produkt ist über den Hersteller erhältlich

StayClean Boot Titan

Vadlau GmbH

Produktbeschreibung

Produktkategorie: Beschichtungen mit Nanopartikeln

Kurzbeschreibung: Ultradünne Versiegelung auf Basis der Nano-Technologie

Beschichtungstyp: Nicht-erodierend

Standzeit: Keine Angaben

Lösungsmittel: Keine Angaben

Wirkungsprinzip

Mechanismus: Antihaft

Spezifikation der Nanopartikel: Keine Angaben

Anwendungsbereich/ Hinweise

Gewässertyp: Alle Gewässer

Untergrund: Keine Angaben

Operationsprofil: Ab 4 kn

Applikation: `do-it-yourself`-Applikation möglich

Bemerkungen: Geeignet für Regattaboote; Produkt kann mit Antifouling vor Auftrag gemischt werden

Hersteller/ Vertrieb/ Bezugsquellen

Hersteller: Vadlau GmbH

www.stayclean.at

Vertrieb: Vadlau GmbH

Zwanzigerstr. 23

A-9010 Klagenfurt

Österreich

www.stayclean.at

Bezugsquelle: Das Produkt ist über den Internet-Shop der homepage erhältlich

**TOP Nano Star Antishell
Nordform****Produktbeschreibung**

Produktkategorie: Beschichtungen mit Nanopartikeln

Kurzbeschreibung: Auf Nano Sol Gel basierender hochglänzender, zweikomponentiger Beschichtungslack

Beschichtungstyp: Nicht-erodierend

Standzeit: Keine Angaben

Lösungsmittel: Keine Angaben

Wirkungsprinzip

Mechanismus: Antihaft

Spezifikation der Nanopartikel: Keine Angaben

Anwendungsbereich/ Hinweise

Gewässertyp: Alle Gewässer

Untergrund: Metalle, Polymere, Glas, mineralisch

Operationsprofil: Keine Angaben

Applikation: `do-it-yourself`-Applikation möglich

Hersteller/ Vertrieb/ Bezugsquellen

Hersteller: Nordform

www.nordform.at

Vertrieb: Nordform

Bettelwurfstr. 2

A- 6020 Innsbruck

www.nordform.at

Bezugsquelle: Das Produkt ist über den Hersteller erhältlich

YC Pro Speed

VOSSCHEMIE GmbH

Produktbeschreibung

Produktkategorie: Beschichtungen mit Nanopartikeln

Kurzbeschreibung: Unterwasserbeschichtung auf Basis der Nano-Wachstechnologie

Beschichtungstyp: Nicht-erodierend

Standzeit: 2-3 Monate

Lösungsmittel: Keine Angaben

Wirkungsprinzip

Spezifikation der Nanopartikel: Keine Angaben

Anwendungsbereich/ Hinweise

Gewässertyp: Alle Gewässer

Untergrund: GFK, Lack, Kunststoff, Metall

Operationsprofil: Über 10 kn (hoher Aktivitätsgrad erforderlich)

Applikation: `do-it-yourself`-Applikation möglich

Bemerkungen: Geeignet für Regattasport, speziell für Jollen- und Katamaransegler

Hersteller/ Vertrieb/ Bezugsquellen

Hersteller: VOSSCHEMIE GmbH

www.yachtcare.de

Vertrieb: VOSSCHEMIE GmbH

Esinger Steinweg 50

25436 Uetersen

www.yachtcare.de

Bezugsquelle: Das Produkt ist über den Fachhandel erhältlich

A5.3 Unterwasserbeschichtungen mit Nanotechnologie in der Berufsschifffahrt, 2010

Auflistung einiger nanotechnologischer Antifoulingbeschichtungen in der professionellen Schifffahrt, Vermarktung weltweit:

- Hempel Globic NCT (Nano-Acrylatkapseln mit Kupferverbindungen)
- Amcoating, Green Ocean Coatings, GOC AFS H und andere (Epoxy mit CNTs plus Kupferverbindungen)
- Jotun, Sea Lion Repulse (Silikon, modifiziert mit flexiblen Ausstülpungen im nanoskaligen Bereich an der Beschichtungsoberfläche)

A5.4 Neues System mit Nanotechnologie, 2010

Baytubes

BAYER Material Science entwickelte und produziert Karbon-Nanoröhrchen unter anderem für einen Einsatz in stark mechanisch belastbaren und Anti-Haft-Beschichtungen. Die CNTs von ca. 20 nm Durchmesser und einer Länge von ca. 400 nm können in Silikone oder Epoxide eingebracht werden. Bei der Aushärtung der Beschichtung wandert ein Teil an die Oberfläche und modifiziert die Oberflächeneigenschaften in Richtung einer Verstärkung des Anti-Hafteffekts. Gleichzeitig würde die Viskosität der Matrix erhöht, was eine stärkere mechanische Beanspruchbarkeit zur Folge hätte.

Erste Antifoulingprodukte mit inkorporierten „Baytubes“ werden von der norwegischen Firma Advanced Marine Coatings (AMC) in Kooperation mit der finnischen Firma Amroy Oy als „Green Ocean Coatings“ Serie auf den Markt gebracht (Skybak & Dietrichson, 2010). Es handelt sich hierbei um ein lösungsmittelfreies 2-Komponenten Epoxid mit inkorporierten „Baytubes“, welches nicht nur Antifoulingeneigenschaften aufweisen soll, sondern durch die CNTs UV-stabil und mechanisch belastbar sein soll. Gleichzeitig soll durch eine hydrophobe Oberfläche der Reibungswiderstand der Beschichtung deutlich vermindert sein. Auf der Basis dieser postulierten Eigenschaften vermarktet AMC die „Green Ocean Coatings“ Serie als ökologisch, klimafreundlich und in Übereinstimmung mit der VOC-Richtlinie.

Quelle: Skybak, P., Dietrichson, S. (2010) Greener, smoother coating for ships. *Polymers Paint Colors Journal*, January, 32-33.

Anhang 6

Deutsche und internationale Patente und Markenzeichen für Nano-Antifoulingsysteme

Im Folgenden werden die wesentlichen Patente aufgeführt, die durch eine Internet-Recherche beim Deutschen Patent und Marken Amt (DPMA) unter den Stichworten „Antifouling“ und „Nano“ ermittelt werden konnten. Die Patente werden nicht nach Anmeldern oder Erfindern aufgeführt, sondern nach Titel und Patentnummer. Hierunter sind sie in der Datei „DEPATIS“ des DPMA aufzufinden. Die Patente werden in einer Zusammenfassung wiedergegeben, wobei sich an den Wortlaut der Patente orientiert wurde. Viele Patente offenbaren die wirklichen Sachverhalte nicht schlüssig, um Konkurrenten nicht zu ausführliche Hinweise zu geben. Daher bleiben der Wortlaut und die Aussagen vieler Patente unverständlich. Zudem kann bei den meisten Patenten nicht geschlossen werden, dass diese schon in marktfähige Produkte umgesetzt wurden. Dennoch liefern sie wertvolle Hinweise auf die Forschungs- und Entwicklungsrichtungen auf dem Gebiet der nanotechnologischen Antifoulingsysteme.

A5.1 Viskoelastische Beschichtungspaste zum Schutz gegen Makrobewuchs und Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung (DE 103 07 762 A1)

Der Anmelder dieses Patents ist die Stiftung Alfred-Wegener Institut für Polarforschung in Bremerhaven. Das Patent basiert auf der Herstellung einer wasserabweisenden, viskoelastischen Paste, die sich bei mechanischer Beanspruchung so verflüssigt, dass der anhaftende Bewuchs seinen Halt verliert und abfällt. Das Prinzip ist biomimetisch und basiert auf Untersuchungen an der Delfinhaut. Die Beschichtung soll als Paste hergestellt und aufgetragen werden. Der Fließpunkt der Paste kann je nach Anforderung zwischen 5 und 7000 Pa eingestellt werden und er bestimmt den Übergang zwischen dem elastischen Verhalten der Beschichtungspaste als Fluid in Abhängigkeit von der auftretenden Scherkraft auf der Oberfläche. Der Erfindung liegt somit eine „rheologische Schaltwirkung“ zugrunde, welche auf dem gezielten Übergang vom festen zum fließenden Zustand basiert. Es sollen mit dieser Paste vor allem Unterwasserkabel, Konstruktionen der Offshore- Industrie und Schiffsrümpfe wirksam vor Bewuchs geschützt werden. Die Paste soll vorzugsweise aus Silikon oder Fluorkarbon bestehen. Insbesondere soll auch Silikonöl zur Einstellung des gewünschten Fließpunktes eingestellt werden. Zudem wird davon ausgegangen, dass Rauigkeiten der Oberfläche im Nano-Bereich einen positiven Einfluss auf die Bewuchs

verhindernde Wirkung ausüben könnten. Hierzu sollen insbesondere folgende Nanomaterialien zur Anwendung kommen:

- Silikonpaste (Elbesil BM, Böwing) plus 10% hydrophobe Polysilikat-Nanopartikel (12 nm Partikelgröße, Aerosil R974 Evonik (Degussa))
- Silikonpaste (Elbesil BH, Böwing) plus 5% hydrophile Polysilikat-Nanopartikel (12 nm Partikelgröße, Aerosil 200 Evonik (Degussa))
- Silikonöl (Elbesil B 300 000, Böwing) plus 10% hydrophile Siliziumdioxid (12 nm Partikelgröße, Aerosil 200 Evonik (Degussa))
- Silikonpaste (Elbesil BM, Böwing) plus 10 – 35% nanoporige Zellulose-Mikro Partikel (nominale Porengröße 100 – 300 nm, Partikelgröße 20 µm, Fluka)
- Silikonpaste/Silikonöle plus nicht spezifizierter Metall- oder Metalloxid-Partikel

A5.2 Biozidfreie Antifoulingbeschichtung (EP 1 249 476 A2)

Bei dieser biozidfreien, nanotechnologischen Antifoulingbeschichtung handelt es sich um ein europäisches Patent, welches von der Stiftung Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven angemeldet wurde. Es beinhaltet ein biomimetisches duales Kompositsystem, welches aus einer sich selbstreinigenden, hydrodynamisch sehr glatten nanostrukturierten Oberfläche in Form einer porenbildenden Komponente (Porengröße zwischen 100 - 450 nm², Höhe der Porenstege 10 – 20 nm) einer porenfüllenden Komponente besteht. Diese Antifouling- Beschichtung soll für Schiffsrümpfe, Sensoren und Verrohrungen geeignet sein. Die porenformende Komponente soll wahlweise aus einem biologisch abbaubaren Harz bestehen, oder die Unterwasserfläche soll selbst ein Porenrelief aufweisen. Die porenfüllende Komponente kann wahlweise als Polymerlösung, Partikel-Suspension auf der Basis von Polykieselsäure-Partikeln, Silikon Nanopartikeln, Titandioxid oder Polytetrafluorethylen (Teflon) sowie Enzymen bestehen.

A5.3 Nanopartikuläres Silber enthaltende biozide Zusammensetzung (DE 10 2005 041 005 A1)

Dieses Patent wurde von der Fraunhofer Gesellschaft angemeldet und bezieht sich auf die Anwendung von Nano-Bioziden bzw. biozid ausgerüsteter Produkte mit Bewuchs verhindernder Wirkung. Insbesondere ist der Einsatz von nanopartikulärem Silber vorgesehen, von dem kontinuierlich Silberionen abgegeben werden. Das Nano-Silber soll in Partikelgrößen von 5 – 500 nm und sphärischer bzw. kugeliger Form eingesetzt werden mit Gehalten von 1 – 1000 ppm (mg/kg) bezogen auf die Gesamtmasse der Zusammensetzung.

Zudem soll das Produkt weitere amorphe Silbersalze, nanopartikuläres Zinkoxid, Chitosan und Chitosanderivate enthalten um eine synergistische biozide Wirkung zu erzielen. Das nanopartikuläre Zinkoxid soll Korngrößen von 5 – 500 nm aufweisen und in Gehalten von 0,000001 – 25% zugesetzt werden. Als anorganische Silbersalze werden Silbernitrat, Silbercarbonat, Silbersulfat, Silberacetat u.a. aufgeführt, als organische Silberverbindungen werden Silberacetylacetonat, Silberneodecanoat und Silberethylendiamintetraacetat genannt. Der Gehalt an Silbersalzen soll zwischen 1 – 500 ppm (mg/kg) liegen. Der Einsatz von Chitosan mit eigenständiger biozider Wirkung soll dazu beitragen, den Gehalt an Silber zu senken und die Leaching- Rate des Silbers zu steuern. Der Gehalt an Chitosan und einem Chitosanderivat soll 0,1 – 10% betragen. Neben Silber sind weitere kationische, anorganische metallische Biozide wie Gold, Platin, Palladium, Iridium, Zinn, Kupfer, Antimon und Legierungen und/oder Oxide dieser Metalle vorgesehen. Des Weiteren sind organische Biozide wie: Phthalimide, Acetamide, Phthalonitrile, Hydroxybenzoate, Isothiazolinone, Nitropropandiole, Carbamate, Methylharnstoffe, Benzimidazole und Salicylanilide vorgesehen. Als Bindemittel werden vor allem Polyester, Acrylharze, Epoxidharze und Silikon-Harze genannt. Die biozide Wirkung des Produkts soll sich auf Bakterien, Pilze und Algen beziehen. Als mögliche Anwendungen werden neben leicht zu reinigenden Oberflächen für Textilien und Bodenbeläge auch Kunststoffe/Folien für Lebensmittelverpackungen und Küchengeräte sowie Apparate in der Lebensmittelherstellung genannt. Als besonderer Punkt ist die Herstellung von Antifoulingbeschichtungen in der Form von Antifouling-Anstrichmitteln, Self- Polishing- Anstrichmitteln, Schiffs-Anstrichmitteln genannt. Zudem ist die erfindungsgemäße Zusammensetzung als Konservierungsstoff für Lacke und Anstrichfarben geeignet.

A5.4 Verfahren zur Synthese siliziumhaltiger Strukturen (DE 10 2004 036 724 A1)

Dieses Patent zur Synthese definierter polysilikathaltiger Mikro- oder Nanostrukturen wurde von dem „Consortium für elektrochemische Industrie“ zum Patent angemeldet. Polysilikate sind äußerst wichtige technische Produkte, welche in Form von Kieselsole, Kieselgelen, Kieselgur (Diatomeenerde) angewandt werden. Von entscheidender Bedeutung ist hierbei die große Oberfläche der Polysilikatstrukturen, welche durch eine Zusammenlagerung von siliziumhaltigen Teilchen in Größen von Nanometern zustande kommen. Polysilikatstrukturen (Polykieselsäuren) können nicht nur technisch erzeugt werden, sie können auch auf biologischem Weg in einigen Organismen gebildet werden. Fossile Ablagerungen (Diatomeenerden) werden als Kieselgur abgebaut. Die vorliegende Erfindung hat sich zum Ziel gesetzt, das Konzept der Biomineralisation in einen einfachen technischen Prozess zu

überführen. Es sollen so definierte mikro- und nanostrukturierte Polysilikat-Strukturen wie z.B. Kugeln, Fäden, repetitive gleichmäßige Oberflächenstrukturen hergestellt werden. Die Erzeugung/Abscheidung der Polysilikatstrukturen erfolgt mithilfe eines Templatemoleküls, vorzugsweise Polymere, die Stickstoff enthalten. Genannt werden u.a. Polyamine, Polyethylen, Polyvinylalkohol, stickstoffhaltige Biopolymere, stickstoffhaltige Polyorgano-siloxane. Eine Anwendung soll das Verfahren u.a. als Antifoulingbeschichtung erfahren.

A5.5 Zweikomponenten- Korrosionsschutzlack, dessen Verwendung und Verfahren zu dessen Herstellung (DE 10 2005 026 523 A1)

Dieses Patent wurde von der Eckart GmbH, Fürth und der Nano Tech Coatings GmbH, Tholey angemeldet. Es handelt sich um die Herstellung und Verwendung einer lösungsmittelarmen, 2- komponentigen Korrosionsschutzbeschichtung mit Metallpigmenten und Epoxidbindemittelkomponenten. Nach wie vor ist in vielen Korrosionsschutzanstrichen Zink als Opferanode enthalten, und auch in diesem Lack sollen Zinkflakes mit Partikelgrößen von 500 nm bis 150 µm mit Gehalten von 0 – 40% eingesetzt werden. Darüber hinaus sollen Siliziumdioxid-Partikel mit Durchmessern von 1 – 40 nm zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zugesetzt werden. Zudem sollen als Bindemittel Epoxysilane und/oder Epoxysilikon verwandt werden. Die Anwendung erstreckt sich von Eisenbahnbrücken über Stromleitungsmasten bis zu Grundierungen für Schiffe und Hafenbauwerke.

A5.6 Methode zur Fixierung funktioneller Oberflächenmaterialien auf festen Substraten und ihre Anwendung in der Mikro-technologie und in Antifoulingssystemen (US005,997,961 A)

Diese Patent, welches vom Battelle Institut angemeldet wurde, beinhaltet eine Methode, um eine dünne Schicht eines poly(N-isopropylacrylamids (PNIPAAm) auf einer Glasoberfläche zu fixieren. PNIPAAm gehört der Gruppe so genannter funktioneller Oberflächenmaterialien an, welche eine reversible Reaktion auf äußere Stimuli zeigen. Diese Reaktion kann den Wechsel von einer hydrophilen zu einer hydrophoben Oberfläche in Verbindung mit einer Quellung, bzw. Schrumpfung beinhalten. Dieser Wechsel der physiko- chemischen Oberflächeneigenschaft kann durch eine Temperatur Änderung oder elektrische Stimuli ausgelöst werden und soll eine Antifoulingwirkung besitzen.

A5.7 Dreidimensionaler nano -poriger Polymerfilm mit Antireflexions- und Antifouling Eigenschaften und die Methode für seine Herstellung (JPO 2006069207 A)

Dieses Patent wurde von dem „Industrial Technology Research Institute“ in Japan angemeldet. Leider konnte nur ein Abstract hiervon eingesehen werden. Das Patent beinhaltet die Herstellung eines nanoporigen, schwammartigen Polymers, welches im Abstract nicht spezifiziert ist.

A5.8 Funktionelles keramisches Partikelkolloid, seine Herstellung und Produkte (JPO 2005144431 A)

Dieses Patent wurde von „Aqua Ceramics Corporation“, Japan angemeldet. Es konnte nur das Abstract eingesehen werden. Aus diesem geht hervor, dass die Herstellung eines funktionellen keramischen Partikelkolloids unter Einsatz von Mineralien wie Illit, Serizit, Zeolith, Bentonit, Titandioxid und Monazit in Partikelgrößen von 500 und weniger Nanometern vorgesehen ist. Diese Dispersion soll u.a. bakterizide und Antifoulingseigenschaften aufweisen.

A5.9 Antibakterielle Nano-Metall Komposition, welche paramagnetisches Silber, Titandioxid und Diamant enthält und ein Verfahren zu ihrer Herstellung (KIPO 1020060108438 A)

Diese Erfindung wurde von der Kim Young Nam Nano Plasma Center Corporation, Korea angemeldet. Sie beschreibt ein Verfahren, um die photokatalytische Wirkung von nanopartikulärem Silber und Titandioxid für antibakterielle Zwecke und zur Bewuchsverhinderung einzusetzen.

Hierbei werden beide Substanzen mit hohen Geschwindigkeiten unter Zusatz von Diamant vermischt.

A5.10 Photokatalytische Membran zur Wasserdesinfektion und ein Herstellungsverfahren zur Verbesserung des Bewuchshemmenden Effekts auf der Membran- Oberfläche (KIPO 100516203 B1)

Dieses Patent wurde vom Korea Research Institute of Chemical Technology angemeldet. In diesem Patent soll auf eine Trennmembran zur Wasserreinigung eine aktivierte

Polyamidschicht, eine Siliziumdioxid- und eine funktionelle Titandioxidschicht sowie eine Schicht aus kristallinen Titandioxidpartikeln aufgebracht werden. Die Größe der kristallinen Titandioxidpartikel soll zwischen 10 und 20 nm liegen. Das Patent konnte nur als Abstract eingesehen werden.

A5.11 Umkehrosmose- Membran mit exzellenten Antifouling Eigenschaften und ein Verfahren zu ihrer Herstellung (US 6,551,536 B1)

Ein Patent der Saehan Industries Corporation, Korea beschreibt ein Patent zur Bewuchshemmung auf Umkehrosmose Membranen. Membranen für die Umkehrosmose werden in Meerwasserentsalzungsanlagen, Kläranlagen und bei der Herstellung von Reinst- Wasser eingesetzt. Besonders die Membranen in Meerwasserentsalzungsanlagen unterliegen einem hohen Bewuchsdruck. Daher müssen die Membranen kontinuierlich geeinigt werden oder durch Stoßchlorung von Bewuchs befreit werden. Letztere Methode hat aber den Nachteil der Erzeugung halogener Kohlenwasserstoffverbindungen mit karzinogener Wirkung. Im vorliegenden Patent werden daher Titandioxidpartikel in Nanogrößen erzeugt (eine genaue Spezifizierung fehlt) und können mit Metallionen beaufschlagt werden. Genannt werden u.a.: Lithium, Magnesium, Aluminium, Chrom, Kobalt, Nickel und Zink. Anschließend erfolgt die Einbindung der Titandioxidpartikel in eine Polyamidmembran.

A5.12 Beschichtungsstoff für In- Mould- Coating (IMC) auf der Basis eines aminofunktionellen Reaktionspartners für Isocyanate (DE 10 2005 023 378 B3)

Diese Erfindung, die von Dr. W. Beck, Blankenburg angemeldet wurde, hat die Entwicklung eines lösungsmittelfreien und lichtbeständigen Beschichtungsstoffs aus einem mit Isocyanat vernetzbaren, härtbaren Polymerisationsprodukt auf Aminbasis zum Ziel. Die Beschichtung ist 2- komponentig wobei Komponente B nanoskalige Füllstoffe enthält. Die nanoskalierten Füllstoffe sollen in Partikelgrößen von 1 – 10 nm zugesetzt werden. Zum Erreichen einer fungiziden und einer Antifouling Wirkung soll oberflächenbehandeltes, nanopartikuläres Titandioxid zugesetzt werden. Spezifische Anwendungen werden nicht genannt.

A5.13 Antimikrobielle polymere Beschichtungsszusammensetzung (WO/2003/103392)

ITN- Nanovation aus Saarbrücken meldete dieses Patent 2003 an. Mehrere Erfinder werden genannt, z.B. Christian Göbbert, der später die Firma Nanoproofed in Süsel gründete (s.a. Kap. 2.1.5). Es handelt sich um ein antimikrobielles polymeres Beschichtungssystem, welches aus einer Hülle bestehend aus mindestens einer antimikrobiellen Substanz wie nanopartikulärem Kupfer oder Silber (5-50 nm) und einem Kern mit nanopartikulären (5 - 50 nm) Metallverbindungen wie Titandioxid oder Ceroxid aufgebaut ist. Die Schichtstärke der Hülle liegt bevorzugt zwischen 0,1 und 20 nm, insbesondere zwischen 1 und 10 nm. Je nach Anwendung können auch mehrschichtige Hüllen angelegt werden.

Wenn die Kernteilchen mit einem dünnen Film aus einer antimikrobiell wirkenden Substanz beschichtet werden, dient der Kern als Trägersubstanz. Die biozidhaltigen Filme bestehen wie erwähnt aus nanoskaligen Partikeln, die mit Oberflächen von mehr als 200 m²/g eine große Menge an reaktiven Molekülen bereitstellen. Vorzugsweise soll nanopartikuläres Silber oder Kupfer eingesetzt werden. Zur Wirkungsweise dieser Nano-Beschichtung ist die Patentschrift äußerst präzise: „Bei den definierten Teilchengrößen für die Kernteilchen von < 100 nm oder bevorzugt kleiner, beispielsweise < 30 nm, ist Titandioxid photokatalytisch aktiv. Über das sich so aufbauende Redoxsystem Ag⁺/Ag und TiO₂ e/TiO₂ erfolgt eine kontrollierte und lang anhaltende Abgabe von Silberionen im Beschichtungssystem/Lack“ (cit op.). Neben einer Vielzahl von anderen technischen Anwendungen wird auch der Einsatz für „Seefahrzeuge (zivil oder militärisch)“ angeführt.

Der Anteil der Kern-Hülle-Teilchen kann laut Patent zwischen 0,1 und 15Gew.-% liegen. Das Polymermaterial für das Bindemittel kann frei gewählt werden, so dass eine große Anwendungsbreite gegeben ist, wobei wasser- basierende Beschichtungssysteme wie Acryllacke und Polyurethandispersionen bevorzugt werden.

Zusammenfassend lassen sich folgende Grundlinien in der Anmeldung von Patenten im Antifoulingbereich unter Einsatz von Nanotechnologie feststellen:

- Antihaftoberflächen zur Herstellung von hydrophoben Oberflächen mit nanopartikulärem Silikon oder perfluorierten Verbindungen
- Selbstorganisierende Materialien, welche harte, Bewuchs abweisende Beschichtungen erzeugen sollen
- Schaltbare Polymere, welche durch Änderung ihrer physiko- chemischen Eigenschaften Bewuchs verhindernd wirken sollen
- Einsatz von nanopartikulären, bioziden Wirkstoffen wie Silber, Kupfer und Zink, welche kontrolliert toxische Ionen abgeben sollen

Wie aus der Marktübersicht deutlich wird, haben bisher Patente zur Erzeugung von „Nanoversiegelungen“ auf der Basis selbstorganisierender Beschichtungsstoffe sowie der Einsatz von nanopartikulärem Silber und Kupfer zur Einführung von Produkten auf den Markt geführt.

Anhang 6

Anschreiben an die Firmen, welche nanotechnologische Antifoulingprodukte auf dem Markt anbieten

Dear Madame, dear Sir,

Our laboratory is currently involved in a review on nanotechnology for underwater coatings, especially antifouling paints as alternatives to biocidal products on the German market. The study is commissioned by the German Environmental Agency which wants to get an overview on amateur and professional products on the market and possible ecotoxicological implications. Screening the market of antifouling products with incorporated nanotechnology we came across these products of your company:

As we could not get access to Technical Data Sheets and Materials Safety Data Sheets, we would very much appreciate to receive a notice, if on your website this sort of information is available or would like to ask you to send suitable information the postal or email address above.

Especially we are interested in the following information:

- Chemical specification of nanomaterials of the product
- Particle size of nanomaterials
- Free nanoparticles or all nanoparticles fixed/bound into the matrix
- Leaching of nanoparticles or metal ions or non-leachable coating

All information received until March 15 can be included in the final report.

Sincerely yours

Dr. Burkard T. Watermann

Folgende Firmen wurden angeschrieben:

- Addbiz Ltd
- Autonano nano technology
- Creation direct international GmbH
- EWABO Chemie GmbH & Co KG
- Holmenkol Sport Technologies GmbH & Co KG
- I can-nano
- Dr. Keddo
- Nanoproofed Gbr
- Permanon GmbH
- SAFE
- Vadlau GmbH
- VOSSCHEMIE GmbH
- XUREX