

**R. Fries, S. Greßler,
M. Simkó*, A. Gzásó,
U. Fiedeler, M. Nentwich**

Nanosilber

Zusammenfassung

Silber wird aufgrund seiner bioziden Eigenschaften gegenüber Bakterien, Pilzen und Algen schon seit langer Zeit verwendet. Seit einigen Jahren wird Silber vermehrt auch in seiner nanopartikulären Form eingesetzt, die ein höheres toxisches Potenzial aufweist als herkömmliche Silberverbindungen. Für den Menschen ist Silber nur in sehr hohen Dosierungen toxisch. Produkte mit Nanosilber sind eine der bedeutendsten Klassen von Nanoprodukten, die vor allem beim klinischen Einsatz zur Beschichtung von Oberflächen gegen Keime eine bedeutende Rolle spielen. Darüber hinaus wird Nanosilber auch bereits in einer Palette von Konsumprodukten verwendet. Der unspezifische Einsatz von Nanosilber als Bakterizid stößt jedoch auf Bedenken, denn die Entstehung von multi-resistenten Keimvarianten könnte gefördert werden, insbesondere bei der Verwendung von zu geringen Silberkonzentrationen. Nicht auszuschließen ist, dass die nützliche bakterielle Mikroflora der Haut durch nanosilberhaltige Kosmetika beeinträchtigt werden kann. Umweltrelevanz hat Silber, wenn es nach der Nutzung in das Abwasser gelangt und zu einer Erhöhung der Silberfrachten der Gewässer führt. Dann können Schädigungen aquatischer Lebewesen, nützlicher Bakterien in den Kläranlagen und im Ackerboden hervorgerufen werden.

* Korrespondenzautorin

Einleitung

Silber wurde neben Gold bereits in der Antike als Schmuckmetall und Werkstoff verwendet. Durch seine biozide Wirkung hat der Gebrauch von Silber ebenfalls eine lange Tradition im Bereich der Medizin und Hygiene. Die photochemischen Eigenschaften von Silber führten im vorigen Jahrhundert zu einer Ausweitung der Nutzung und zu daraus resultierenden hohen Umweltbelastungen, die aber auch mit dem Abschwung der traditionellen Photographie und als Folge strengerer Umweltgesetze zurückgegangen sind.

Seit einigen Jahren wird vermehrt Silber in mikrokristalliner Form und in Form von Nanopartikeln wegen seiner bioziden Eigenschaften verwendet, denn solche Materialien sind auch wirksam gegen viele Antibiotika-resistente Bakterien und sogenannte Biofilme (Schleimschicht aus angesiedelten lebenden und abgestorbenen Kleinstlebewesen), die sich an Grenzflächen von Gewässern und in Rohrleitungen bilden. Die daraus abgeleiteten Produkte stellen eine der am raschest wachsenden Nanoprodukt-Kategorien dar¹. Derzeit wird nach Herstellerangaben Nanosilber bereits in über zweihundert Konsumprodukten² eingesetzt – sowohl in Kleidung, Bettwaren, Kosmetika und Körperpflegeprodukten, als auch zur Beschichtung von Lebensmittelbehältern und Küchengeräten sowie in Farben und Lacken und als Waschmittelzusatz. Auch Dispersionen elementaren Silbers oder von schwerlöslichen Silberverbindungen werden unter der Bezeichnung „Kolloidales Silber“ unter Hinweis auf vielfältige therapeutische Effekte angeboten, deren Wirksamkeit allerdings umstritten ist.

Dieses Dossier gibt einen Überblick über Vor- und Nachteile, mögliche Wirkungen auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt sowie zu den aktuellen Debatten über die Regulierung von neuen Produkten mit Nanosilber.

Biozide Wirkung von Silber

Aus Silberverbindungen und Teilchen von elementarem Silber können z. B. durch Oxidation mit Sauerstoff Silberionen (Ag^+) entstehen, welche für die Toxizität für Bakterien, Pilze und Algen verantwortlich sind. Zur Wirkung gegen Viren liegen erst wenige Untersuchungen vor³. Silberionen lösen Veränderungen an der Zellmembran aus, wodurch wichtige zelluläre Funktionen gestört werden. Sie führen zu Schädigungen im Zellinneren durch Bindung an schwefel- oder phosphathaltigen Molekülen (Proteine) und verändern somit ihre Funktionsweise. Diese bioziden Effekte sind für Silberpartikel in Nanoform wirksamer als für große Silberpartikel, da sich die Oberfläche im Verhältnis zum Volumen stark vergrößert. Es wurde in einer Studie gezeigt, dass Gram-negative Bakterien präferenziell mit ca. 1–10 nm großen (\varnothing) Nanosilberpartikeln interagieren⁴. Können Silbernanopartikel in eine Zelle eindringen, so fungieren sie dort als eine Art Depot, aus dem kontinuierlich toxische Silberionen abgegeben werden. Je kleiner die Partikel sind, desto effektiver wirken sie, da ihre größere Oberfläche mehr Ionen abgeben kann, als größere Teilchen mit verhältnismäßig kleinerer Oberfläche⁵.

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass die dosisabhängige Wirkung von Nanosilber auch gegenüber Antibiotika-resistenten Bakterien besteht. Die gemessene Toxizitätsschwelle wurde für einen Bakterienstamm mit 8 bis 70 mg/l angegeben⁶. Diese Eigenschaft findet bereits in der Medizin Anwendung. Silberpartikel und Silberionen werden in unterschiedlichen Formen eingesetzt, obwohl der Wirkmechanismus – im Gegensatz zu Antibiotika – noch relativ unklar ist.

In klinischen Studien wurde bereits die Entstehung von silberresistenten Bakterienvarianten beobachtet⁷. Gegen eine breitflächige reguläre Anwendung von Bakteriziden in geringen Wirkstoffkonzentrationen

haben sich Experten klar ausgesprochen^{8, 9}, da die Anwendung von niedrigen Silberkonzentrationen die Entstehung von resistenten Stämmen hervorrufen kann. Daher wurde von Experten geraten, nur für definierte medizinische Zwecke Silberionen in hohen Konzentrationen einzusetzen.

Medizinische Anwendung

Silber wurde zur Wundversorgung in Form von Silbernitrat (AgNO_3) seit dem 18. Jahrhundert eingesetzt. Noch bis in die Neuzeit wurde eine niedrig dosierte Lösung von Silbernitrat bei Augenzündungen als antibakterielle Substanz verwendet. Die Entdeckung von Sulfonamiden und Penicillin ersetzte seit dem Ende des Zweiten Weltkrieges zumeist Silber als Antibiotikum, doch ein Kombinationspräparat mit verzögerter Freisetzung von Silber (Silbersulfadiazin) gilt weiterhin als wichtiges Behandlungsmittel von Brandwunden und bei Hauttransplantationen¹⁰. Für die Wirksamkeit von Silber bei der Behandlung chronischer Wunden liegen noch keine bestätigenden Studienergebnisse vor. Offenbar können silberhaltige Verbandstoffe Infektionen minimieren, sind jedoch nicht wirksam, sofern bereits Entzündungen entstanden sind. Kontroversen bestehen darüber, ob Silberbehandlungen von Wunden zumindest unter bestimmten Bedingungen das Wachstum gesunder Zellen behindern und somit die Heilung verzögern¹¹.

Seit einigen Jahren werden Nanosilberbeschichtungen auf medizinischen Materialien wie Kathetern, Nahtmaterial, orthopädischen Implantaten und Herzklappen erfolgreich verwendet¹². In einem Fall wurden jedoch im Jahre 2000 alle mit Nanosilber beschichteten Herzklappen zurückgerufen, da Komplikationen beobachtet wurden. Ob ein Zusammenhang mit der Nanosilberbeschichtung besteht, ist Gegenstand der laufenden Untersuchungen¹³.

Weitere Anwendungen von Nanosilber

Produkte mit nanopartikulären Komponenten werden vom „Project on Emerging Nanotechnologies“ des Woodrow Wilson Centers (USA) in einer Datenbank verzeichnet, die jedoch auf Herstellerangaben beruht². Unter den über 800 Produkteinträgen fin-

den sich mehr als 200 nanosilberhaltige Produkte. Ob mit „nano“ beworbene Produkte auch tatsächlich „nano“ enthalten ist unklar. Die von den Herstellern angegebenen Informationen über die Menge und Art der Silberpartikel sind unvollständig und teilweise widersprüchlich.

Nahrungsergänzungsmittel

Breite Wirksamkeit gegen Keime bei innerer und äußerer Anwendung versprechen wässrige Dispersionen von Silbernanopartikeln, die als „Kolloidales Silber“ oft unter der Kategorie „Nahrungsergänzungsmittel“ vertrieben werden. (Als Kolloide werden Teilchen oder Tröpfchen bezeichnet, die in einem anderen Medium wie Feststoff, Gas oder Flüssigkeit dem Dispersionsmedium, fein verteilt sind. Das einzelne Kolloid ist typischerweise zwischen 1 nm und 10 μm groß). In manchen Produkten finden sich angeblich auch schwer lösliche Silberverbindungen (Silbersalze) anstelle von elementarem Silber. Gesundheitsfördernde Wirkungen sollen nach Angaben der Hersteller aber nur die metallischen Silberpartikel haben¹⁴. Der Nutzen solcher Präparate ist jedoch umstritten und Nebenwirkungen sind nicht auszuschließen.

Kosmetika und Körperpflegeprodukte

In einigen Kosmetikprodukten findet sich laut Herstellerangaben nano- oder mikroskaliges Silber, dessen antibakterielle Wirkung insbesondere Menschen mit Hauterkrankungen (Neurodermitis) vor Juckreiz schützen soll. Das deutsche Unternehmen Bio-Gate hat ein patentiertes Verfahren entwickelt, um Silber für die Verwendung in Kosmetika aufzubereiten¹⁵. Neben Hautcrèmes werden auch Waschlotionen, Zahnbürsten und Kämme mit dem Hinweis auf darin enthaltene Silbernanopartikel beworben.

Wasseraufbereitung

Silber – wie auch Kupfer – ist ein Wirkstoff, der Mikroorganismen in Wasserfilterungs- und Wasseraufbereitungsanlagen bekämpfen kann und seit Jahren als Biozid in Filtersystemen und als Algizid in Schwimmbädern u. ä. erfolgreich verwendet wird¹⁶. Die US-Umweltbehörde EPA registrierte Silber bereits 1993 für diesen Einsatzzweck¹⁷ und legte fest, dass wegen der hohen Toxizität für den aquatischen Lebensraum die Abwässer nicht ohne behördliche Genehmigung freigesetzt werden dürfen. Auch zur Beseitigung der gefährlichen Biofilme, welche aus Bakterien des

Legionärskrankheits-Erregers (*Legionella pneumophila*) in Wasserleitungen bestehen, werden Silberpräparate eingesetzt. In Japan sind solche anorganischen Additive in Form von Silber-Zeolith Verbindungen seit 1983 in Verwendung. Zur Trinkwasseraufbereitung im Camping- und Outdoor-Bereich finden sich im Handel seit langem Präparate zur Entkeimung mittels Silbersalzen. Seit einiger Zeit werden auch Wasserfilter aus Kohle, Bambus oder Keramik mit einer Beschichtung aus Silbernanopartikeln angeboten. Dies verstärkt die entkeimende Wirkung und verhindert das Ansiedeln von Bakterien an den Filtern.

Textilien

Die bakterizide Wirkung von Silberpartikeln kann auch gegenüber geruchsverursachenden Körperbakterien genutzt werden. Daher werden zunehmend Textilien mit Einlagerungen oder Beschichtungen aus Silbernanopartikeln ausgestattet. Bislang wurden zur Herstellung konventioneller Silbertextilien hohe Silbermengen verwendet. Mittels Nanosilber kann die eingesetzte Menge reduziert werden. Die Produktpalette reicht von Nano-Silver®-Socken, Unterwäsche und Sportbekleidung bis zu Schuheinlagen und Bettwaren. Eine im Frühjahr 2008 präsentierte Untersuchung von „Nanosilber“-Socken verschiedener Hersteller stellte unterschiedliche Silberanteile fest (von 0.02 mg bis 30 mg Silber je Socke). Einige dieser Produkte hatten allerdings nach vier Waschgängen nahezu 100 % der Silberpartikel in die Waschlauge abgegeben. Silber war danach sowohl als Kolloid wie auch in Form von Silberionen im Abwasser nachweisbar¹⁸.

Haushaltsgeräte und Küchenartikel

Die biozide Wirkung von Nanosilber wird auch bereits in einer breiten Palette von Haushaltsgeräten (nach Herstellerangaben) verwendet, etwa in Form von Beschichtungen des Innenraums von Kühlschränken, in Luftbefeuchtern, Bart- und Haarschneidemaschinen oder Staubsaugern. Silbernanopartikel werden weiters in den Kunststoff von Frischhaltebehältern für Lebensmittel eingearbeitet. Seit 2005 ist eine mit „Silver Nano Health System“ ausgestattete Waschmaschine auf dem Markt, wobei durch die Abgabe von Silberionen Bakterien vernichtet werden sollen. Nach Einwendungen der schwedischen Umweltbehörde und der Abwasserverbände wegen der befürchteten Belastung der Abwasserströme wurde dieses Gerät temporär vom schwedischen Markt genommen.

Beschichtungen, Farben und Lacke

Hospitalinfektionen durch multi-resistente Erreger treten in großer Zahl auf – alleine in US-Krankenhäusern betrifft dies jährlich ca. 1.7 Millionen Patienten und etwa 100.000 daraus resultierende Todesfälle¹⁹. Silbernanopartikel als Bestandteil von Wandfarben und Beschichtungen sind sehr vielversprechend, auch weil sie organische Biozide ersetzen. Daher werden sie in Krankenanstalten, aber auch in Schulen, Büros und in öffentlichen Verkehrsmitteln eingesetzt.

Sonstige Anwendungen

Nanosilber ist laut Herstellerangaben Bestandteil einer Vielzahl von Produkten, wie etwa Weichspüler, Baby-Schnuller, Trinkflaschen, Verbandsmaterial, Kondome, Intimsprays, Pflanzenstärkungsmittel, Pferdedecken und Computertastaturen.

Gesundheitliche Auswirkungen

Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) stuft Silber als toxische Substanz ein²⁰, aber es soll hervorgehoben werden, dass Silber nur in sehr hohen Dosierungen toxisch für Menschen und andere Säugetiere ist. Die US-amerikanische Environmental Protection Agency (EPA) führt Silber bereits seit 1954 als Pestizid und rät zur Einhaltung von Grenzwerten der Silberexposition: Die maximale Konzentration von 0.10 mg Silber je Liter Trinkwasser und von 0.01 mg je Kubikmeter Luft am Arbeitsplatz sollte nicht überschritten werden. Eine Referenzdosis mit einem Maximalwert von 0.005 mg Silber je kg Körpergewicht und Tag wurde für die Aufnahme von Silber empfohlen. Die US-amerikanische Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) legte 1990 ein allgemeines toxisches Profil für Silber vor²¹, darin werden die aus Tierversuchen bekannten Auswirkungen auf Atemorgane und Gehirnaktivitäten beschrieben. Die Grenzwerte gelten für Silber, sie berücksichtigen die Spezifika von Silbernanopartikel jedoch nicht.

Als Beeinträchtigung des Menschen wird die permanente blau-graue Verfärbung der Haut und Nägeln (Argyria) sowie von Augen, Schleimhäuten und inneren Organen (Argyrose)²² angeführt, die in Folge von erheblichen Silberbelastungen auftritt. Dabei wird das Silber in den Basalmembranen der Haut abgelagert, wo es nicht mehr bioverfügbar ist und keine Schäden innerhalb der Zellen verursacht. Ob Nanosilberpartikel in gleicher Weise im menschlichen Gewebe aufgenommen werden ist unbekannt. Argyria bzw. Argy-

rose sind eine kosmetische Veränderung und es sind keine daraus resultierenden Langzeiteffekte auf die Gesundheit bekannt. Es wurde berichtet, dass bei beruflich exponierten Personen in Folge einer längeren Aufnahme von löslichen Silbersalzen u. a. Veränderungen an den Blutzellen und degenerative Prozesse in der Leber und Nieren beobachtet wurden²³. In einer in-vitro Studie an Rattenleberzellen wurden Veränderungen in der Zellform und Zellgröße sowie die Induktion von oxidativem Stress bei Konzentrationen zwischen 5 und 50 µg/ml Silbernanopartikel nachgewiesen^{24, 23}. Eine andere Studie²⁵ zeigt, dass Silbernanopartikel die menschliche Haut in vitro durchdringen können. In diesem Experiment wurde eine Diffusionszelle verwendet, bei der eine Membran aus menschlicher Haut zwei Kammern voneinander trennt. Die in einer wässrigen Lösung vorliegenden Nanosilberpartikel in der ersten Kammer passierten die Membran und gelangen in die andere Kammer, wo sie mittels Absorptionsspektroskopie nachgewiesen wurden. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten das Vorhandensein einzelner Nanosilberpartikel in tieferen Hautschichten.

Die Folgen einer Dauerbelastung mit Nanosilber – etwa in Form von Textilien (Unterwäsche, Socken oder Bettwaren) – auf die nützlichen und schützenden Bakterien der gesunden Haut (Hautflora) sind nicht untersucht. Eine derzeit laufende klinische Untersuchung überprüft mögliche Auswirkungen eines bestimmten „Silbernanopartikelgels“ auf die gesunde Haut²⁶.

Umweltauswirkungen durch Silber und Nanosilber

Silberbelastungen mit Werten von bis zu 300 mg/l wurden in Flüssen um die Mitte des vorigen Jahrhunderts registriert. Dieses Silber stammte vor allem aus Abwässern von Bergbauminen oder von photographischen Betrieben, die Silber als Photochemikalie verwendeten. Als Folge von strengeren Umweltgesetzen wie dem US-amerikanischen Clean Water Act von 1972 und wegen des Rückgangs der analogen Photographie sind die Belastungen der Gewässer mit Silber in den Industriestaaten stark zurückgegangen. Untersuchungen der aquatischen Lebensräume während dieser Jahre haben gezeigt, dass viele Lebewesen erst wieder in den Gewässern überleben konnten, als die Silberbelastung zurückging²⁷.

Wenn Ag⁺-Ionen verfügbar sind, dann ist Silber toxischer für aquatische Organismen als jedes andere Metall mit Ausnahme von Quecksilber. Die zusammenfassende Studie des UNO-Programms zur Chemikaliensicherheit²⁸ berichtet von der hohen Toxizität von Silberionen für Mikroorganismen (1–5 µg/l) und von der Beeinträchtigung der Entwicklung von Jungforellen bereits bei 0.17 µg/l. Eine aktuelle Studie¹⁶ fasst die vorhandenen Forschungsergebnisse zu ökotoxikologischen Effekten für Silber zusammen. Vor allem Kleinkrebse und Algen werden bereits bei niedrigen Konzentrationen geschädigt (Mittlere Effektive Konzentration [EC₅₀] > 1 µg Ag/l). In Algen, Muscheln und Austern kann das in Gewässern enthaltene Silber über Prozesse der Bioakkumulation – um mehr als einen Faktor 10⁴ – angereichert werden.

In einer Untersuchung an Zebrafisch-Embryonen wurden durch Nanosilber im Wasser Herzrhythmus- und Entwicklungsstörungen festgestellt, wobei die größte Empfindlichkeit in den frühen Entwicklungsstadien auftrat²⁹. Unter den beobachteten Effekten wurden auch Ödeme und Nekrosen festgestellt. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten, dass Silbernanopartikel in die Zellen und in das Gehirn gelangten. Diese Effekte wurden für Silbernanopartikel, jedoch nicht für Ag⁺-Ionen einer AgNO₃-Lösung beobachtet.

Besonders toxisch für aquatische Organismen, wie etwa Zooplankton, ist Silber, wenn es über das Futter aufgenommen wird, da es sich über die Nahrungskette anreichert. Kleinkrebse zeigten eine um 50 % verminderte Reproduktionsfähigkeit, wenn die Nahrungsmittel (Algen) einer Konzentration von 50–100 ng/l Silber im Wasser ausgesetzt wurden. Dabei reichert sich Silber in den Algen an (20–40 mg/g Trockengewicht)³⁰. Die Ursache für die höhere Toxizität der Silbernanopartikel durch die Nahrungsaufnahme im Vergleich zur Aufnahme durch das Umgebungswasser wurde erst in wenigen Studien untersucht.

Über die Messung der Photosyntheseaktivität von Grünalgen (*Chlamydomonas reinhardtii*) konnten die Auswirkungen von geringen Konzentrationen an Nanosilber beobachtet werden. Die Toxizität von Nanosilberpartikeln ist konzentrationsabhängig und stärker als von Silbersalzen^{31, 32}. Die Autoren diskutieren, dass Silbernanopartikel mit den Algen interagieren und so die toxische Wirkung von Ag⁺ beeinflusst und verstärkt wird.

Die Toxizität von Silber wird durch die Tendenz des Silberions zur Bildung von stark gebundenen Komplexen gemildert, die eine geringere Bioverfügbarkeit aufweisen. Be-

sonders Komplexe mit Sulfiden verringern unter bestimmten Bedingungen die Bioverfügbarkeit. Bislang ist unklar, in welchem Ausmaß diese chemischen Reaktionen auch die Toxizität von Nanosilber beeinflussen. Manche Formen von Silbernanopartikeln werden auch gezielt so hergestellt, dass sie im Wasser gelöst bleiben. Die Biopersistenz dieser Partikel in aquatischen Ökosystemen ist nicht bekannt³³. Trotz einer Vielzahl von Studien ist die Dosis-Wirkungsbeziehung noch weitgehend unbekannt. Daher ist die Entwicklung realistischer Tests dringend notwendig um festzustellen, welche Konzentrationen unter natürlichen Bedingungen toxisch wirken³³.

Nanosilber und Silber im Abwasser

In einer Schweizer Studie³⁴ wurde diskutiert, dass 15 % des Silberanteils des Rheins bis zum Jahr 2010 aus Nanosilberanwendungen stammen könnten. Es wurde festgehalten, dass der Hauptanteil (mehr als 90 %) des im Abwasser enthaltenen Nanosilbers in den Klärwerken ausgefiltert wird, da Silberionen mit Chloriden und Sulfiden zumeist rasch Komplexverbindungen eingehen. Die im Klärschlamm enthaltenen Nanosilberpartikel könnten auf Anbauflächen gelangen. Silbernanopartikel haben jedoch gegenüber löslichen Silberverbindungen geänderte Eigenschaften und können die Arbeit der in Kläranlagen für den Stickstoffabbau verwendeten nützlichen Bakterien behindern. Eine Studie zeigt, dass 0.5–1.0 mg/l Silbernanopartikel (\varnothing 14 nm) das Wachstum von *Escherichia coli*-Bakterien hemmen³⁵. Um den regulären Betrieb von Abwasserkläranlagen zu erhalten, sind Kenntnisse über die genauen Mengen und Herkunft der Silbereinträge nötig.

Eine Studie des VDI Technologiezentrums³⁶ hebt hervor, dass durch nanosilberhaltige Produkte, Silber bzw. Silberionen in die Umwelt gelangen. Im Vergleich mit der Silberbelastung durch die Fotografie in den 1980er Jahren, ist die Belastung zurzeit noch als gering einzustufen. Allerdings liegen zur Höhe der Nanosilberfreisetzung noch keine zuverlässigen Daten vor. Die von der deutschen Bundesregierung eingesetzte Nano-Kommission erwähnt die Auswirkungen von Nanosilber auf Gewässerorganismen in ihrem Bericht³⁷. Da der Einsatz von Nanosilber in Verbrauchsgegenständen weiter ansteigt, ist anzunehmen, dass auch die Umweltbelastung weiter zunehmen wird, ohne dass die Risiken derzeit zu bewerten sind. Für Deutschland wurde die gesamte Silbereinsatzmenge mit 8.000 kg/Jahr (2007) abgeschätzt

und es wird angenommen, dass ungefähr 1.100 kg davon aus bereits bestehenden Nanosilber-Nutzungen stammen. Die Risiken für Gewässer und Kläranlagen erscheinen derzeit als gering. Jedoch gebe es für Sedimente und Böden – als Folge der Belastung durch Klärschlamm – Hinweise auf ein Risiko¹⁶.

In einer kürzlich erschienenen Studie wurde die Konzentration von Nanosilber in der Umwelt modelliert, basierend auf den Lebenszyklen der Produkte, die nano-Ag enthalten. Diese Studie gibt erste Resultate zu Konzentrationen in Luft, Boden und Wasser. Ansatzweise wurde eine quantitative Risikoabschätzung durchgeführt, wobei die Autoren keine Risiken für die Umwelt durch Nanosilber erwarten³⁸.

Die Herkunft des im Abwasser von Wien enthaltenen Silbers wurde in einer Studie im Jahr 2000 untersucht³⁹. Fast die Hälfte des Silbers stammte aus der Fotoentwicklung, vor allem von Röntgenfilmen. Weitere Einträge kamen von Galvanisationsbetrieben und den Reproduktionslabors der Druckereien. Die Daten waren allerdings unvollständig, da keine Kontrollen zur Einhaltung der Grenzwerte erfolgten. Die Herkunft von mehr als einem Drittel des Silbers im Klärschlamm konnte nicht eindeutig eruiert werden. Etwa 900 kg Silber fallen in Wien (im Jahre 2000) im Klärschlamm an. Die nach der Verbrennung vorliegende Asche erreicht fast den nach der Deponierverordnung maximal zulässigen Wert von 50 mg Silber/kg Asche, deshalb wird die Asche nach der Verbrennung deponiert³⁹.

Wirkungen von Nanosilber auf Mikroorganismen in Ackerböden

Die in den Böden lebenden Mikroorganismen sind wesentlich für den Abbau organischer Materialien und Nitrate sowie für die ausgeglichene Regelung des Stickstoffhaushaltes. Silber wirkt toxisch auch auf Bodenmikroben. Wie kürzlich in eine Studie mit isolierten, also nicht in Boden vorkommenden Bakterien berichtet wurde, sind kleinste Partikel (9 nm) schädlicher als Partikel mit Durchmesser um 60 nm⁴⁰. Die Aktivität der Stickstoffumwandlung, bei der Nitrate in Stickstoff konvertiert werden, nimmt bereits bei einer Belastung von 100 mg Silber je Kilogramm Boden sehr stark ab und selbst 90 Tage später wurde noch kein Nachlassen dieser Effekte beobachtet⁴¹. Wenn silberhaltiger Klärschlamm auf Böden aufgebracht wird, so wird der organische Anteil abgebaut

und das gebundene Silber wird wieder freigesetzt. Daher ist eine Anreicherung im Boden und eine verzögert einsetzende toxische Wirkung nicht auszuschließen¹⁶.

Regulierungsfragen

Generell sind nanopartikuläre Silbermaterialien weder in den USA noch in anderen Ländern Gegenstand von Zulassungs- und Überprüfungsverfahren. Während die Verwendung von Nanosilber in medizinischen Produkten zumeist strikten Regeln für die Zulassung und den Nachweis von Sicherheit und Effektivität unterliegt, können Silberpartikel als Bestandteile von Bekleidung und Körperpflegeprodukten, als Pflanzenstärkungsmittel oder als Nahrungsergänzungsmittel auf den Markt gebracht werden, ohne dass hierfür durchwegs eine Registrierung oder der vorangegangene Nachweis der Unschädlichkeit verlangt wird.

In der Regulierung der Europäischen Kommission fallen Nanomaterialien unter die Bestimmungen von REACH⁴², wonach Hersteller, Importeure und Anwender sicherstellen müssen, dass verkaufte oder verwendete Stoffe keine Gefahr für Umwelt und Gesundheit darstellen. Den Bestimmungen liegt das Vorsorgeprinzip zugrunde. Wird ein chemischer Stoff neu als Nanoform eingeführt, dann ist gemäß REACH eine Aktualisierung des Registrierungs dossiers notwendig, worin auch Risikomanagementmaßnahmen gefordert sind. Allerdings wird eingeräumt, dass für eine einwandfreie Umsetzung der Rechtsvorschriften die wissenschaftliche Grundlage noch verbessert werden muss⁴³.

Die US-Umweltbehörde EPA hat Silber 1977 zum prioritären Umweltschadstoff erklärt – damit ist Silber einer von insgesamt 136 chemischen Stoffen, dessen Abgabe in Gewässern in den USA besonderen Regelungen unterliegt⁴⁴. Die EU führt Silber nicht auf ihrer Liste der 33 besonders gefährlichen Umweltschadstoffe. Silber ist in hohen Konzentrationen aber auch unter bestimmten Bedingungen toxisch, biopersistent und kann in aquatischen Systemen akkumuliert werden. Gleichzeitig ist zu Nanosilber noch wenig bekannt.

In der EU weist die Regulierung von nanosilberhaltigen Produkten Lücken und Umgebungsmöglichkeiten auf. So wird ein Nanosilber-Spray in Deutschland als Pflanzenstärkungsmittel vertrieben, das auch auf die Liste der vom deutschen Umweltbundesamt überprüften Mittel aufgenommen wurde. Die Bewerbung gibt auch Hinweise für die wirksame Verwendung gegen Fußpilz, Schuppen-

flechte und Bakterien aller Art, ohne Belege für die Effektivität. Dass dieses Pflanzenstärkungsmittel in Verkehr gebracht wurde, hat eine sehr kritische Anmerkung der deutschen Nano-Kommission ausgelöst, denn der gesetzliche Nachweis der Unschädlichkeit für Mensch, Tier und Umwelt nicht eindeutig klar ist³⁷.

Nanosilber wird in den USA als Biozid angesehen, wie auch Rattengift und Insektizide, die in den USA nur nach Überprüfung und Registrierung auf den Markt gebracht werden dürfen. Produkte die mit antibakterieller Wirkung beworben werden, aber nicht registriert sind, werden vom Markt genommen. Deshalb beobachtet die EPA diejenigen Produkte, die mit dem Hinweis auf antibakterielle Effekte angeboten werden. Verzicht die Firmen auf die Hinweise antibakterieller Effekte (wenn sie nicht als solche registriert wurden), können ihre Nanosilberprodukte ungehindert weiter auf dem Markt angeboten werden⁴⁴.

Gegen die Nutzung der Produkte mit kolloidalem Silber hat sich die US FDA (Food and Drug Administration) bereits im Herbst 1996 ausgesprochen. Eine im Sommer 1999 veröffentlichte abschließende Regelung der FDA hält fest, dass keinerlei substantielle wissenschaftliche Belege für die Wirksamkeit dieser Silberprodukte vorliegen⁴⁵.

Die Europäische Lebensmittelsicherheitsbehörde (EFSA) hat eine wissenschaftliche Stellungnahme zur Risikoabschätzung von „kolloidalem Silber“ in einem Nahrungsergänzungsmittel abgegeben. Darin hält die EFSA fest, dass eine Risikobewertung aufgrund der vom Hersteller übermittelten Daten nicht möglich ist, da sich diese nur auf die Toxizität von Silberionen beziehen und nicht auf das kolloidale Silber selbst. Die Toxizität von Nanosilber kann zurzeit nicht abgeschätzt werden, da keine Daten über nanoskaliges Silber vorliegen⁴⁶.

Bisher sind Einschränkungen des Vertriebs von Nanosilberprodukten allenfalls auf freiwilliger Basis erfolgt. So der temporäre Rückzug der Nanosilber-Waschmaschine vom schwedischen Markt, wie auch die Einstellung des Verkaufs von silberbeschichtetem Verbandsmaterial, die vom schwedischen Apothekenverband „Apothek AB“ im Jahre 2006 beschlossen wurde⁴⁷.

Im Frühsommer 2008 legte eine Koalition von Konsumenten- und Umweltorganisationen (Greenpeace, Friends of The Earth, Consumers Union und andere) eine juristische Petition vor, mit der die für Umweltrisiken zentral verantwortliche US-Umweltagentur EPA verpflichtet werden sollte, in Zukunft den

weiteren Vertrieb von Produkten mit Nanosilber klar und eindeutig zu regeln und die möglichen Auswirkungen dieser Nanopartikel zu untersuchen. Diese Petition verlangt, dass Nanosilber als neue Substanz klassifiziert werden sollte, da es sich von den herkömmlichen Silberanwendungen, etwa in

Fazit

Die Anwendung von nanopartikulärem Silber im medizinischen Bereich bringt große Vorteile durch seine breite Wirksamkeit gegen eine Vielzahl von Krankheitserregern. Sogar gegen solche, die gegen moderne Antibiotika bereits resistent sind. Der derzeitige Trend zu Nanoprodukten im Alltag führt aber zu einer Ausweitung der Einsatzmöglichkeiten mit unbestimmtem Nutzen und möglichen Gefährdungen für Gesundheit und Umwelt. Die Entstehung von silberresistenten Bakterienstämmen als Folge einer breitflächigen Anwendung von Nanosilber mit niedrigen Konzentrationen ist möglich, wodurch auch die Vorteile der medizinischen Anwendungen verloren gehen könnten.

Regelungen für einen umsichtigen und gezielten Einsatz dieses wirkungsvollen Biozids könnten dem entgegenwirken.

Zur Umwelttoxizität und zum Umweltverhalten von Silbernanopartikeln ist noch wenig bekannt. Analogieschlüsse zu klassischen Silberverbindungen sind nur bedingt aussagekräftig, da Nanopartikel andere Eigenschaften aufweisen. Erste Untersuchungen liefern Hinweise, dass Silbernanopartikel ein höheres toxisches Potenzial aufweisen als Silberverbindungen und Silberionen. Zurückzuführen ist dies u. a. auf die Depotwirkung der in eine Zelle gelangten Nanopartikeln, aus denen kontinuierlich Silberionen abgegeben werden. Es besteht Forschungsbedarf auch hinsichtlich der Biopersistenz und der Bioakkumulation in natürlichen Ökosystemen.

Die für Gesundheits- und Umweltthemen zuständigen Behörden stehen wegen der Vielfältigkeit der Nanosilberprodukte und der unterschiedlichen Verbreitungswege vor schwierigen Herausforderungen. Denn das Wissen um die negativen Wirkungen und um Ausbreitungswege von Nanosilber ist noch unvollständig. Da die Anzahl der kommerziellen Anwendungen stetig wächst, ist der zügige Aufbau eines adäquaten, wissenschaftlich fundierten Monitorings und zugleich eines Sicherungssystems erforderlich.

Form von Silberverbindungen, unterscheidet. Für die dann notwendige verpflichtende Registrierung aller derartigen Produkte müssten die Hersteller auch Toxizitätstest und nanospezifische Risikoabschätzungen vorlegen, die bislang fehlen. Die Umweltbehörde EPA müsste eine Bestimmung der potentiellen Risiken für die Umwelt vornehmen⁴⁸.

Produkte mit Nanosilber sind zurzeit nur in Einzelfällen durch Regelungen beschränkt oder überprüft und internationale Übereinkommen fehlen gänzlich. Expertengremien wie die britische königliche Kommission für Umweltfragen⁴⁹ sehen Nanosilber als eine besonders bedenkliche Klasse von Nanomaterialien an. Dringend und wichtig sind detaillierte toxikologische Überprüfungen und die Einrichtung von Überwachungssystemen. Auch eine Änderung der Chemikalienrichtlinie REACH zur Berücksichtigung von Nanomaterialien wurde angeregt.

Anmerkungen und Literaturhinweise

- ¹ Bourne Research, in „Nanotechnology News“ (19. Apr. 2006): „Silver nanoparticles one of the fastest growing product categories in the nanotechnology industry“
- ² A database of silver nanotechnology in commercial products; The Project on Emerging Nanotechnologies, Woodrow Wilson Center, www.nanotechproject.org/inventories/silver/ (Zugriff 12.1.09)
- ³ Elechiguerra J.L. et al. (2005): Interaction of Silver Nanoparticles with HIV-1. *Journal of Nanobiotechnology* 3:6
- ⁴ Morones J.R. et al. (2005): The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology* 16 (2005) 2346-2353
- ⁵ Lok C.N. et al. (2007) Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities. *J Biol Inorg Chem.* 12, 4, 527-34.
- ⁶ Shrivastava S. et al. (2007): Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles. *Nanotechnology* 18 (2007) 225103-12.
- ⁷ Chopra I. (2007): The increasing Use of silver-based Products as antimicrobial Agents: A Useful Development or a Cause for Concern? *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* 59, 587-590.
- ⁸ UK Department of Health, Standing Medical Advisory Committee (SMAC), Subgroup on Antimicrobial Resistance: „The Path of Least Resistance – Summary and Recommendations“, 1998.
- ⁹ Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR) Risk Assessment of Products of Nanotechnologies, 19 January 2009.
- ¹⁰ Wilhelm B. (2008): Nanosilver: A Test for Nanotech Regulation. *Food and Drug Law Journal* Vol. 63 (2008), 89-112.

- 11 Atiyeh B.S. et al. (2007): Effect of silver on burn wound infection control and healing: Review of the literature. *Burns* 33, 139-148.
- 12 Furno Fet al. (2004): Silver Nanoparticles and polymeric Medical Devices: a new Approach to Prevention of Infection? *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 54, 1019-1024.
- 13 US-National Institutes of Health, clinical trials: Efficacy of silver nanoparticle gel versus a common antibacterial hand gel. Comparison of central venous catheters with silver nanoparticles versus conventional catheters (NanoAg-CVC), www.clinicaltrials.gov (Zugriff 12.1.09).
- 14 Kolloidales Silber. Das große Gesundheitsbuch für Mensch, Tier und Pflanze. Josef Pies/Uwe Reinelt. VAK Verlags GmbH, Kirchzarten bei Freiburg. 3. Auflage 2007.
- 15 www.biogate.de (Zugriff 12.1.09).
- 16 Hund-Rinke K., Marscheider-Weidemann F., Kemper M. (2008): Beurteilung der Gesamtumweltexposition von Silberionen aus Biozid-Produkten. Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung (ISI), Forschungsbericht 43/08 im Auftrag des Umweltbundesamtes.
- 17 US Environmental Protection Agency (1993): „Silver Reregistration Eligibility Document (RED)“.
- 18 Benn T.M., Westerhoff P. (2008): Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics. *Environmental Science and Technology*, 42, 4133-4139.
- 19 Centers for Disease Control (2007) Estimating Health Care-Associated Infections and Deaths in U.S: Hospitals. *Public Health Reports*, Vol 122, 160.
- 20 WHO/World Health Organization (2007): Summary of toxicological data of certain food additives, Series No. 12 – Silver.
- 21 Agency for toxic substances and disease registry, Department of Health and Human Services/Public Health Services, USA: Public Health Statement for Silver.
- 22 Witkoski J.A., Parish L.Ch. (2004): On Being Blue: Argyria still exists. *SKINMed*, 3 (6) 304-305.
- 23 Drake P.L., Hazelwood K.J. (2005): Exposure-Related Health Effects of Silver and Silver Compounds: A Review. *Annals of Occupational Health*, 49 (7), 575-585.
- 24 Hussain S.M. et al (2005): In vitro toxicity of nanoparticles in BRL 3A rat liver cell. *Toxicology in Vitro* 19, 975-83
- 25 Larese F.F. et al. (2009): Human skin penetration of silver nanoparticles through intact and damaged skin. *Toxicology* 255, 33-37.
- 26 US-National Institutes of Health, clinical trials: Efficacy of silver nanoparticle gel versus a common antibacterial hand gel. Comparison of central venous catheters with silver nanoparticles versus conventional catheters (NanoAgCVC).
- 27 Brown C.L. et al. (2003): Assessing Toxicant Effects in a Complex Estuary: A Case Study of Effects of Silver on Reproduction in the Bivalve, *Potamocorbula amurensis*, in San Francisco Bay. *Human and Ecological Assessment* 9 (1), 95-119.
- 28 International Programme on Chemical Safety (IPCS), under joint sponsorship of UNEP/United Nations Environment Programme, Concise International Chemical Assessment Document 44: Silver and Silver Compounds: Environmental Aspects. Geneva, 2002
- 29 Asharani P.V. et al. (2008): Toxicity of silver nanoparticles in zebrafish models. *Nanotechnology* 19, 255102-255110.
- 30 Hook S.E., Fisher N.S. (2000): Sublethal Effects of Silver in Zooplankton: Importance of Exposure Pathways and Implications for Toxicity Testing. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20 (3), 568-574.
- 31 Marconi F. et al. (2008): Toxicity of Silver Nanoparticles to *Clamydomonas reinhardtii*. *Environ. Sci. Technol.* 42 (23), 8959-8964.
- 32 Lubick N. (2008): Nanosilver Toxicity: Ions, Nanoparticles – or both? *Environmental Science & Technology* 42 (23), 8617.
- 33 Luoma S.N. (2008): Silver nanotechnologies and the environment: Old problems or new challenges? *Woodrow Wilson International Center for Scholars, The PEW Charitable Trusts*, PEN 15, September 2008.
- 34 Blaser S.A., Scheringer M., MacLeod M., Hungerbühler K. (2008): Estimation of cumulative aquatic Exposure and Risk due to Silver: Contribution of nano-functionalized Plastics and Textiles. *Science of the Total Environment*, Vol. 390, 396-409.
- 35 Choi O. et al. (2008): The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth, *Water Research*, 42/12, p. 3066-3074.
- 36 Lutter W. et al. (2007): Nachhaltige Wasserwirtschaft und Nanotechnologie. *Zukünftige Technologien Consulting/ZTC, Studie 12/07*. Herausgeber: Bundesministerium für Umwelt und Naturschutz.
- 37 Bericht und Empfehlungen der Nano-Kommission der deutschen Bundesregierung: Verantwortlicher Umgang mit Nanotechnologien (2008).
- 38 Mueller, N. C. und Nowack, B., (2008), Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment, *Environ Sci Technol* 42(12), 4447-53.
- 39 Daxbeck H. et al. (2000): Abwasserrelevante Silberstoffströme in Wien. Konkretisierung der Ursachen bzw. Verursacher von Silberemissionen in die Kanalisation und Maßnahmenvorschläge zur Vermeidung (Projekt AgWin). *Endbericht. Ressourcen Management Agentur (RMA) im Auftrag der Magistratsabteilung 22 – Umweltschutz der Stadt Wien*.
- 40 Neal A.L. (2008): What can be inferred from bacterium-nanoparticle interactions about the potential consequences of environmental exposure to nanoparticles? *Ecotoxicology* 17: 362-371.
- 41 Throbäck I.N. et al. (2007): Silver (Ag) Reduces Denitrification and Induces Enrichment of Novel nirK – Genotypes in Soil. *FEMS (Federation of European Microbiological Societies). Microbiology Letters*, Vol. 220, 2, 189-194.
- 42 REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) ist eine Rahmenvorschrift der EU, welche die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Verwendung von Stoffen umfasst. *Verordnung (EG) Nr. 1907/2006; ABl. L 396 v. 30.12.2006*.
- 43 Mitteilung der Kommission an das Europäische Parlament, den Rat und den europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss: *Regelungsaspekte bei Nanomaterialien*. 17.6.2008.
- 44 Treffen des EPA-Committees zu Pestizid-Fragen, 8. Nov. 2006 (Beitrag auf S. 323 zur Regelung von Nanosilber).
- 45 US Federal Register, Vol. 64, N. 158 (Aug. 17, 1999), Department of Health and Human Services/Food and Drug Administration: *Over-the Counter Drug Products Containing Colloidal Silver Ingredients or Silver Salts*.
- 46 European Food Safety Authority (EFSA) (2008): *Scientific Opinion: Inability to assess the safety of a silver hydrosol added for nutritional purposes as a source of silver in food supplements and the bioavailability of silver from this source based on the supporting dossier*. 26. Nov. 2008.
- 47 Swedish Environmental Agency, *Zeitschrift „Miljöaktuellt“* No. 3, April 2006.
- 48 International Center for Technology Assessment, Washington DC (Mai 2008): *Group Demands EPA Stop Sale of 200 + Potentially Dangerous Nano-Silver Products*.
- 49 UK, Royal Commission on Environmental Pollution (2008): *Novel Materials in the Environment: The Case of Nanotechnology*.

IMPRESSUM:

Medieninhaber: Österreichische Akademie der Wissenschaften; Juristische Person öffentlichen Rechts (BGBl 569/1921 idF BGBl I 130/2003); Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien

Herausgeber: Institut für Technikfolgen-Abschätzung (ITA); Strohgasse 45/5, A-1030 Wien; www.oewaw.ac.at/ita

Erscheinungsweise: Die NanoTrust-Dossiers erscheinen unregelmäßig und dienen der Veröffentlichung der Forschungsergebnisse des Instituts für Technikfolgen-Abschätzung im Rahmen des Projekts NanoTrust. Die Berichte werden ausschließlich über das Internetportal „[epub.oewaw](http://epub.oewaw.ac.at)“ der Öffentlichkeit zur Verfügung gestellt: epub.oewaw.ac.at/ita/nanotruster-dossiers/

NanoTrust-Dossier Nr. 010 April 2009: epub.oewaw.ac.at/ita/nanotruster-dossiers/dossier010.pdf

ISSN: 1998-7293



Dieses Dossier steht unter der Creative Commons (Namensnennung-NichtKommerziell-KeineBearbeitung 2.0 Österreich) Lizenz: creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/at/deed.de

Ergänzung zu Dossier Nr. 010, Stand: November 2010

Ende 2009 veröffentlichte das deutsche Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) eine Empfehlung, „auf die Verwendung von nanoskaligem Silber oder nanoskaligen Silberverbindungen in Lebensmitteln und Produkten des täglichen Bedarfs zu verzichten, bis die Datenlage eine abschließende gesundheitliche Risikobewertung zulässt und die gesundheitliche Unbedenklichkeit von Produkten sichergestellt werden kann“¹. Der Präsident des BfR unterstützte diesen Hinweis in einer Presseinformation vom Juni 2010, in welcher er hervorhob, dass Nanosilber nicht in Lebensmittel, Textilien oder Kosmetika gehöre².

¹ Bundesinstitut für Risikobewertung- Stellungnahme Nr. 024/2010 des BfR, 28. 12.2010 : 'BfR rät von Nanosilber in Lebensmitteln und Produkten des täglichen Bedarfs ab', www.bfr.bund.de/cm/216/bfr_raet_von_nanosilber_in_lebensmitteln_und_produkten_des_taeeglichen_bedarfs_ab.pdf.

² Bundesinstitut für Risikobewertung- BfR, Presse Aussendung 08/2010, 10.06.2010 : 'Nanosilber gehört nicht in Lebensmittel, Textilien und Kosmetika', www.bfr.bund.de/cd/50963.

Addendum for Dossier No. 010, Version: November 2010

At the end of 2009, the German Federal Institute for Risk Assessment (BfR – Bundesinstitut für Risikobewertung) recommended "to avoid the use of nanoscaled silver or nanoscaled silver compounds in foods and everyday products ... until such time that the data are comprehensive enough to allow a conclusive risk assessment which would ensure that products are safe for consumer health."¹ The President of the Institute endorsed this position in a press release in June 2010 stressing that nanosilver has no place in food, textiles or cosmetics.²

¹ Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Opinion Nr. 024/2010, 28.12.2010, www.bfr.bund.de/cm/230/bfr_recommends_that_nano_silver_is_not_used_in_foods_and_everyday_products.pdf.

² Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Press Release No. 08/2010, 10.06.2010, www.bfr.bund.de/cd/50960.