

Myrtil Simkó*,
René Fries

Nano-Titandioxid – Teil 3: Umwelteffekte

Zusammenfassung

Nano-Titandioxid ist das meist hergestellte Nanomaterial und bereits in vielen Produkten vorhanden, sowohl in regulärer als auch in nanoskaliger Größe. Deshalb ist es auch das am besten untersuchte Nanopartikel. Viele in-vivo- wie auch in-vitro-Studien wurden durchgeführt, um mögliche Gefährdungspotenziale für die Umwelt zu prüfen. Nach wie vor sind allerdings die Langzeiteffekte für die Umwelt unbekannt. Kurzzeitexpositionen mit hohen Dosen zeigen Schädigungen sowohl auf aquatische als auch auf terrestrische Ökosysteme. Spezifische Regulierung für nano-TiO₂ gibt es zurzeit keine.

Einleitung

Titandioxid (TiO₂) wird seit mehr als 100 Jahren industriell hergestellt und verwendet (siehe dazu [NanoTrust-Dossier 033](#)); deshalb ist Nano-Titandioxid (nano-TiO₂) das bestuntersuchte Nanomaterial. Daher ist auch die Frage nach den Risiken für die Umwelt von TiO₂ sowohl in der regulären als auch in der Nanoform relevant. Zahlreiche in-vivo- und in-vitro-Studien wurden durchgeführt, um Umwelt-relevante Risiken bestimmen zu können. In diesem Dossier kann daher nur ein kurzer Überblick gegeben werden. Details, Zusammenstellungen der Studien sowie ausführliche Beurteilungen von Risiken sind bei internationalen Gremien (EU, IARC, OECD, FDA, CDC) erhältlich.

Umwelt-Effekte von nano-TiO₂

Wie bereits im Dossier Umwelt¹ ausführlich berichtet, sind die Auswirkungen von nano-TiO₂ am besten untersucht. Es wurden in vielen Tieren und Pflanzen sowie in unterschiedlichen Medien wie Wasser und Boden (aquatisch, terrestrisch) untersucht. Es wird aber bemängelt, dass die Ergebnisse dieser Studien nicht vergleichbar sind, da die eingesetzten NPs von Hersteller zu Hersteller variieren und somit auch ihre Eigenschaften². Zudem sind bisher Vorkommen von synthetischen Nanopartikeln in der Umwelt fast vollständig unbekannt³, bis auf wenige Modellierungsstudien, bei denen Umweltkonzentrationen berechnet wurden^{4; 5}. Experimentell gibt es jedoch Hinweise auf schädigende Wirkungen, sowohl auf aquatische als auch auf terrestrische Ökosysteme, allerdings wurden die-

se bei sehr hohen Dosen nachgewiesen. Bei einem Industrieunfall könnten solche Konzentrationen an nano-TiO₂ freigesetzt werden und Algen, Plankton und Fische gefährden⁶. Die US-Umweltbehörde EPA⁷ hat in einer Übersicht einiger Forschungsergebnisse zu TiO₂-NPs auf die aquatische Umwelt zusammengefasst^{8; 9}:

- Für **Algen**, die wesentliche Quelle für die Nahrung im Meer, sind Werte ab 30 mg/l schädigend. 30 mg/l photokatalytisches und 90 mg/l photostabiles nano-TiO₂ behindern das Wachstum.
- Für **Wasserflöhe** (*Daphnia magna*, Abbildung 1), die als Test-Organismus und Indikator für Umweltbeeinträchtigungen angesehen werden, wurden Schädigungen für photokatalytische Partikel von 5,5 bis 10 mg/l (LC₅₀ siehe hierzu¹⁰) berechnet. Für beschichtete nano-TiO₂ wurde der LC₅₀-Wert von 100 mg/l bestimmt.
- Für **Fische** (Regenbogenforelle, *Oncorhynchus mykiss* als aquatischer Testorganismus) wurde der LC₅₀-Wert von 100 mg/l photostabilen TiO₂-NPs ermittelt. Bei chronischer Belastung mit photokatalytischen Partikeln wurde bereits bei 0,1 mg/l das Auftreten von oxidativem Stress und von Organveränderungen berichtet. Die Anreicherung in den Organen scheint die Funktionen jedoch nicht zu beeinflussen (siehe auch^{11; 12}).



Abbildung 1:
Der Wasserfloh (*Daphnia magna*) aus¹⁷

* Korrespondenzautorin

In eine Studie wurde das System von Fließgewässern experimentell nachgestellt und photokatalytischem nano-TiO₂ ausgesetzt (5 mg/l Wasser) um die Auswirkungen der mikrobiellen Gemeinschaften unter Umweltbedingungen zu untersuchen¹³. Sowohl TiO₂-NPs als auch größere natürliche Agglomerate lösten signifikante Schädigungen an den Mikroorganismen aus. Die Autoren folgern, dass die mikrobiellen Gemeinschaften sehr empfindlich auf NP-Konzentrationen, die in der Umwelt zu erwarten sind, reagieren. Die daraus resultierenden Auswirkungen für die Ökosysteme sind derzeit unbekannt.

Eine weitere Studie berichtet über den Einfluss des UV-Lichtes auf die Toxizität von photoaktiven nano-TiO₂ (1 mg/l)¹⁴. Es wurde im Laborversuch gemessen, dass bereits sehr geringe UV-Intensitäten, die nahe der Meeresoberfläche auftreten, signifikante toxische Schädigungen von Gewässerorganismen (Phytoplankton) hervorrufen. Die Autoren sehen daher die Notwendigkeit die photoaktiven (toxischen) Eigenschaften von Nanomaterialien mit zu berücksichtigen.

Ungeklärt bleibt die Frage, wie sich TiO₂-NPs in den Nahrungsketten verhalten. Findet ein Transfer der Partikel von Tier zu Tier oder Pflanze zu Tier durch die Nahrungsaufnahme statt? Eine erste Studie zeigt, dass dies experimentell möglich ist. Mit TiO₂-NPs gefütterten Daphnien wurden Zebrafischn (*Danio rerio*) verfüttert und die Partikel konnten in den Zebrafischn nachgewiesen werden. Welche Auswirkungen diese Partikel langfristig auf die Fische und auf weitere Nahrungsketten haben, ist nicht bekannt.

Tabelle 1:
Unterschiedliche Szenarien für nano-TiO₂-Konzentrationen in Abwasser, Klärschlamm und Boden

| Studie | Konzentration von nano-TiO ₂ | | |
|-----------------------------|--|---------------------------|---|
| | Im geklärten Abwasser (in µg/l) | Im Klärschlamm (in mg/kg) | Im Boden (in µg/kg) |
| MUELLER 2008 ⁴ | 0,7 ^(rs) bis 16 ^(ws) | keine Angaben | 0,4 ^(rs) bis 4,8 ^(ws) , 120 ^(KS) |
| GOTTSCALK 2009 ⁵ | 3,5 (Europa) | 136 (Europa) | Europa (jährl. Eintrag): 1,3 ^(noKS) bis 89 ^(KS) |
| | 1,8 (USA) | 137 (USA) | USA (jährl. Eintrag): 0,5 ^(noKS) bis 42 ^(KS) |
| | 4,3 (Schweiz) | 211 (Schweiz) | Schweiz (jährl. Eintrag): 0,3 ^(noKS) |

^{rs} ... realistic scenario, ^{ws} ... worst case scenario,

^{KS} ... Klärschlamm Ausbringung

^{noKS} ... ohne Klärschlamm Ausbringung

Auswirkungen an Kläranlagen

Die Frage nach der Anreicherung von TiO₂-NPs ist nicht nur in der Umwelt relevant sondern auch z. B. in Kläranlagen, wo eine Anreicherung wirklich stattfinden kann. Zwei Studien^{4;5} kommen zum Ergebnis, dass Risiken für aquatische Organismen durch nano-TiO₂ in den Abfallströmen in allen betrachteten Regionen (USA, Europa, Schweiz) nicht ausgeschlossen werden können, sowohl in Oberflächengewässern wie auch im Abwasser von Kläranlagen. Die Abschätzungen beruhen auf der Berechnung eines Szenarios auf Basis der geschätzten aktuellen Werte (auf eine Extrapolation in die Zukunft wurde wegen der zu unsicheren Datenlage verzichtet). So wurden ein realistisches sowie ein sogenanntes „worst case szenario“, das auf akzeptabel angesehenen Angaben beruht, angenommen (siehe Tabelle 1). Da in der Schweiz seit 2006 die Ausbringung von Klärschlamm auf landwirtschaftliche Flächen verboten ist, bleiben die Belastungen durch nano-TiO₂ im Boden gering. Würde dieses Verbot nicht bestehen und Klärschlämme auf 50 % der Flächen aufgebracht werden, ergäben sich die mit (KS) gekennzeichneten höheren Werte⁴ (Tabelle 1). In der weiteren Studie⁵ wurden Materialflüsse für unterschiedliche Regionen (Europa, Schweiz und USA) simuliert. Die Daten für Oberflächengewässer und für die geklärten Abwässer stehen dabei für die 2008 vorhandenen Belastungen. Die Daten für Böden werden hingegen für die jährliche Zunahme der NP-Konzentration angegeben und getrennt für Böden mit (KS) und ohne Klärschlammdüngung (noKS) betrachtet. Somit ist die neuere Simulation genauer (Tabelle 1). Dabei fällt auf, dass die Konzentrationen von nano-TiO₂ für geklärtes Abwasser und für Böden geringer ausfallen als in der früheren Studie.

In einer weiteren Studie wurde die Klärwirkung der Abwasserwerke genauer bestimmt. Es wurde gezeigt, dass mit einer guten biologischen Abwasserbehandlung mehr als 98 % der in den Abwasserströmen enthaltenen TiO₂-NPs zurückgehalten werden können und dass die Verwendung von Mikrofiltration anstelle der meist genutzten Absetzbecken effektiver ist¹⁵. Die verbleibende Konzentration von Ti im geklärten Abwasser liegt zwischen 2 und 20 µg/l.

Eine Untersuchung beschäftigte sich mit der Frage, welche Wirkungen TiO₂-NPs auf in Kläranlagen lebende Bakterienkolonien haben, die zum Abbau von Stickstoff- und Phosphor-Verbindungen dienen. Kurzfristig (1 Tag) zeigten sich keine Auswirkungen bei TiO₂-Konzentrationen von 1 oder bei 50 mg/l. Erst eine langfristige Beobachtung (70 Tage) mit einer sehr hohen TiO₂-Konzentration (50 mg/l) führte zu einer signifikanten Abnahme des Stickstoffabbaus von 80 % auf 24 %. Wie eine genauere DNA-Untersuchung der Bakterienstämme ergab, war dies das Ergebnis der starken Reduktion der mikrobiellen Vielfalt¹⁶.

Auswirkungen auf Böden

Ähnliche Ergebnisse wurden bei Untersuchungen an Bodenproben von Wiesenflächen (Kalifornien/USA) erzielt, wo TiO₂-NPs in unterschiedlichen Konzentrationen (0; 0,5; 1,0; und 2,0 mg/g Erde) und Zeiten (15 Tage und 60 Tage) eingesetzt wurde (siehe auch in⁶). Die Auswirkungen auf die im Boden natürlich vorkommenden Bakteriengemeinschaften wurden untersucht. Die Autoren stellten fest, dass sich die Menge der vorhandenen Biomasse und auch die Diversität der Mikroorganismen mit der Zeit veränderten. Die Auswirkungen waren dosisabhängig und traten bereits bei der niedrigsten angewandten Dosis (0,5 mg/g Boden) auf. Die Autoren verweisen auf Modellberechnungen⁵, die durch Klärschlamm ausgebrachte jährliche Menge an TiO₂-NPs auf 0,09 mg/kg Boden prognostizieren und weisen auf mögliche Risiken für die Umwelt hin.

Fazit (Teile 1 bis 3)

TiO₂ ist ein sehr verbreitetes Material, das in vielen verschiedenen Produkten vorkommt, wie z. B. in Sonnenschutzmitteln und Nahrungsmitteln. Deshalb ist TiO₂ auch sehr gut untersucht worden, auch wenn Langzeitstudien über nano-TiO₂ noch nicht vorliegen. Das reguläre TiO₂ zeigte in epidemiologischen Studien keine TiO₂-spezifischen Effekte für Krebserkrankungen. Internationale Gremien haben dennoch auf Grund von Tierversuchen das Material als „möglicherweise krebserregend für den Menschen“ eingestuft. Obwohl spezifische Untersuchungen der FDA eindeutig auf ein extrem geringes Risiko hinweisen, wird auf Grund der Unklarheiten und Unstimmigkeiten zu Vorsicht bei Verwendung von nano-TiO₂-haltigen Kosmetika auf verletzter Haut gemahnt.

Viele Studien wurden durchgeführt, um Umwelt-Effekte von nano-TiO₂ zu beschreiben. Da die meisten Untersuchungen mit extrem hohen Mengen an nano-TiO₂ durchgeführt wurden, ist eine klare Aussage zu den Umwelt-relevanten Risiken nur spekulativ. Es ist jedoch bekannt, dass geringe Mengen eher ein geringes Risiko für die Umwelt darstellen, während Langzeiteffekte mit niedrigen Dosen von nano-TiO₂ nach wie vor unklar sind. Zurzeit gibt es keine gemessenen Daten zur Umweltexposition; weiters ungeklärt ist die Frage, wie sich TiO₂-NPs in den Nahrungsketten verhalten. Ob ein Transfer der Partikel von Tier zu Tier oder Pflanze zu Tier durch die Nahrungsaufnahme stattfindet, ist ebenfalls unklar. Welche Auswirkungen die Partikel langfristig auf aquatische und terrestrische Ökosysteme haben, ist nicht bekannt. Daher ist gezielte Forschung auf diesem Gebiet dringend erforderlich.

Anmerkungen und Literaturhinweise

¹ NanoTrust Dossier, 027.
² Menard, A., Drobne, D. und Jemec, A., 2011, Ecotoxicity of nanosized TiO₂. Review of in vivo data, *Environ Pollut* 159(3), 677-84.
³ Peralta-Videa, J. R., Zhao, L., Lopez-Moreno, M. L., de la Rosa, G., Hong, J. und Gardea-Torresdey, J. L., 2011, Nanomaterials and the environment: a review for the biennium 2008-2010, *J Hazard Mater* 186(1), 1-15.
⁴ Mueller, N. C. und Nowack, B., 2008, Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment, *Environ Sci Technol* 42(12), 4447-53.
⁵ Gottschalk, F., Sonderer, T., Scholz, R. W. und Nowack, B., 2009, Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for different regions, *Environ Sci Technol* 43(24), 9216-22.

⁶ Zhang, R., Bai, Y., Zhang, B., Chen, L. und Yan, B., 2012, The potential health risk of titania nanoparticles, *J Hazard Mater* 211-212, 404-13.
⁷ EPA (U.S. Environmental Protection Agency), 2010, *State of the Science Literature Review: Nano Titanium Dioxide Environmental Matters. Scientific, Technical, Research, Engineering and Modeling Support (STREAMS) Final Report*, Nr. EPA/600/R-10/089, August 2010.
⁸ Adams, L. K., Lyon, D. Y., McIntosh, A. und Alvarez, P. J., 2006, Comparative toxicity of nano-scale TiO₂, SiO₂ and ZnO water suspensions, *Water Sci Technol* 54(11-12), 327-34.
⁹ Hund-Rinke, K. und Simon, M., 2006, Ecotoxic effect of photocatalytic active nanoparticles (TiO₂) on algae and daphnids, *Environ Sci Pollut Res Int* 13(4), 225-32.
¹⁰ NanoTrust Dossier 028.

¹¹ Federici, G., Shaw, B. J. und Handy, R. D., 2007, Toxicity of titanium dioxide nanoparticles to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): gill injury, oxidative stress, and other physiological effects, *Aquat Toxicol* 84(4), 415-30.
¹² Ramsden, C. S., Smith, T. J., Shaw, B. J. und Handy, R. D., 2009, Dietary exposure to titanium dioxide nanoparticles in rainbow trout, (*Oncorhynchus mykiss*): no effect on growth, but subtle biochemical disturbances in the brain, *Ecotoxicology* 18(7), 939-51.
¹³ Battin, T. J., Von der Kammer, F., Weilharter, A., Ottfuelling, S. und Hofmann, T., 2009, Nanostructured TiO₂: Transport Behavior and Effects on Aquatic Microbial Communities under Environmental Conditions, *Environmental Science & Technology* 43(21), 8098-8104.
¹⁴ Miller, R. J., Bennett, S., Keller, A. A., Pease, S. und Lenihan, H. S., 2012, TiO₂ nanoparticles are phototoxic to marine phytoplankton, *PLoS One* 7(1), e30321.
¹⁵ Westerhoff, P., Song, G., Hristovski, K. und Kiser, M. A., 2011, Occurrence and removal of titanium at full scale wastewater treatment plants: implications for TiO₂ nanomaterials, *J Environ Monit* 13(5), 1195-203.
¹⁶ Zheng, X., Chen, Y. und Wu, R., 2011, Long-term effects of titanium dioxide nanoparticles on nitrogen and phosphorus removal from wastewater and bacterial community shift in activated sludge, *Environ Sci Technol* 45(17), 7284-90.
¹⁷ Lovern, S. B., Strickler, J. R. und Klaper, R., 2007, Behavioral and Physiological Changes in *Daphnia magna* when Exposed to Nanoparticle Suspensions (Titanium Dioxide, Nano-C₆₀, and C₆₀H_xC₇₀H_x), *Environmental Science & Technology* 41(12), 4465-4470.

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.oeaw.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.oeaw“ der Öffentlichkeit zur Verfügung gestellt: epub.oeaw.ac.at/ita/nanotruster-dossiers/

NanoTrust-Dossier Nr. 035, September 2012: epub.oeaw.ac.at/ita/nanotruster-dossiers/dossier035.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