

# Synthetische Nanopartikel und ihre Wirkung



Renata Behra, Biochemikerin und Leiterin der Gruppe Algenpopulationen und Gemeinschaften in der Abteilung Umwelttoxikologie.  
Koautoren: R. Kägi, E. Navarro, M. Burkhardt, L. Sigg

Nanopartikel werden heute bereits breit eingesetzt. Da ist es nur wahrscheinlich, dass sie früher oder später auch in der Umwelt landen. Studien der Eawag wiesen dies nun erstmals nach und zeigen darüber hinaus, auf welche Weise sich synthetische Nanopartikel negativ auf Gewässerorganismen auswirken können.

Nanopartikel tauchen in immer mehr Produkten auf. Damit wächst die Wahrscheinlichkeit, dass sie auch in Gewässer eingetragen werden. Das kann bei der Produktion, Anwendung oder Entsorgung direkt (z. B. aufgrund von Unfällen) oder über das Abwasser geschehen. Obwohl der Anteil synthetischer Nanopartikel in der Umwelt im Vergleich zu den natürlichen Partikeln bis jetzt noch gering ist [1], gilt es dennoch, die Risiken für die Umwelt abzuschätzen. Dafür braucht es einerseits analytische Systeme zur Quantifizierung und andererseits Informationen zu den Eintragswegen, Mengen und zum Verbleib der synthetischen Nanopartikel im Gewässer sowie zur Toxizität. Zwar gibt es inzwischen erste Studien, die negative Auswirkungen von Nanopartikeln auf verschiedene Gewässerorganismen beschreiben, insgesamt jedoch fehlt dieses Wissen heute noch weitestgehend. Dass das Spektrum der synthetischen Nanopartikel aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen, physikalischen und morphologischen Eigenschaften sehr breit ist (siehe Kasten «Synthetische Nanopartikel»), macht die Sache nicht einfacher. Will man aber verstehen, wie Nanopartikel auf Organismen wirken, muss man gerade diese Eigenschaften berücksichtigen, weil sie die Bioverfügbarkeit der Partikel und die Toxizitätsmechanismen beeinflussen. So führt

die Eawag derzeit Studien zur Freisetzung und zur Toxizität von künstlich hergestellten Nanopartikeln durch und entwickelt analytische Methoden zu ihrer Charakterisierung und ihrem Nachweis in aquatischen Systemen.

## **Titandioxidnanopartikel werden aus Fassaden freigesetzt.**

Es dauerte fast 100 Jahre, bis man die schädliche Wirkung einer anderen Art von Partikeln, die Rede ist von Asbestfasern, definitiv anerkannte. Heute ist Asbest in der Schweiz, der Europäischen Union und vielen anderen Ländern verboten. Will man mit Nanopartikeln nicht ein ähnliches Szenario erleben, muss man frühzeitig einschätzen, in welchem Ausmass diese Partikel freigesetzt werden. Zwar ist man sich mittlerweile einig, dass die Nanopartikel früher oder später in die Umwelt gelangen, aber konkret wurde dies bisher noch nicht gezeigt. Solche Daten sind aber Voraussetzung, um zukünftige Konzentrationen von Nanopartikeln in verschiedenen Umweltkompartimenten (Luft, Wasser, Boden) voraussagen zu können.

In einer ersten Fallstudie wurde deshalb die Auswaschung von Weisspigmenten aus Fassaden untersucht [3]. Diese synthetisch hergestellten Partikel aus Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) umfassen

## **Synthetische Nanopartikel**

Synthetische Nanopartikel sind nanotechnologisch hergestellte Festkörperteilchen mit mindestens einer Dimension unter 100 nm (1 Nanometer = 1 Millionstel Millimeter) und einer ungeheuren Vielfalt. Sie können aus Metallen oder Metalloxiden (anorganische, z. B. Silber- oder Titandioxidnanopartikel) oder aus Kohlenstoff (organische Nanopartikel) bestehen. Sie können in Form (Röhrchen, Kugeln, Plättchen, Fasern) und Oberflächenbeschaffenheit (unbehandelt oder chemisch modifiziert) variieren. Und sie können in der Suspension je nach Bedingungen einzeln oder aggregiert vorliegen.

Die künstlich hergestellten Partikel zeigen neuartige mechanische, elektronische, chemische oder optische Eigenschaften, die auf ihr grosses Verhältnis von Oberfläche zu Volumen zurückzuführen sind und die sie für verschiedene wissenschaftliche, medizinische, industrielle und kommerzielle Anwendungen prädestinieren. Heute sind bereits über 800 nanotechnologische Produkte auf dem Markt erhältlich. Beispiele sind Wasser abweisende Textilien, UV absorbierende Sonnencremes, keimtötende Kosmetika, Deodorants und Zahnpasten sowie Farben und Lacke, die Oberflächen eine selbstreinigende, keimtötende oder kratzfeste Beschichtung verleihen. Dabei gehört Silber zu den Nanomaterialien, die am häufigsten angewandt werden [2]. Oft jedoch ist nicht bekannt, ob Silber in den Produkten als Salz (beispielsweise Silbernitrat oder Silberchlorid) oder als synthetische Silbernanopartikel enthalten ist.

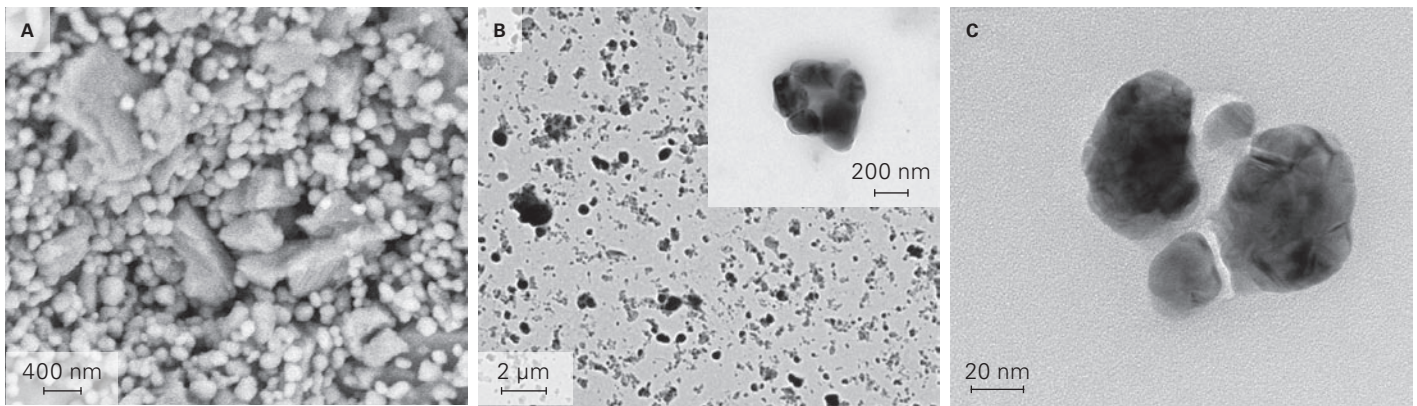


Abb.1: Titandioxidnanopartikel in Fassaden (A), im Fassadenabwasser (B) und in einer Direkteinleitung von Regenwasser aus dem Siedlungsgebiet (C).

verschiedene Grössenklassen, die mit einer Gauss-Verteilung beschrieben werden können. Im Mittel sind die  $\text{TiO}_2$ -Partikel etwa 150 nm gross (basierend auf der Anzahl), jedoch fallen ca. 10 % der Teilchen in die Kategorie der Nanopartikel (< 100 nm). Die Weisspigmente können aufgrund ihrer kugelförmigen Form gut von den natürlichen (geogenen)  $\text{TiO}_2$ -Partikeln unterschieden werden. Innerhalb der Studie wurden Fassaden, Fassadenabwässer sowie auch Direkteinleitungen von Regenwasser aus Siedlungsgebieten auf synthetische  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel untersucht. Abbildung 1A zeigt eine neue Fassade, in der die einzelnen  $\text{TiO}_2$ -Partikel deutlich als helle Kugeln zu erkennen sind. Sehr ähnliche Partikel fanden wir im Fassadenabwasser (Abb. 1B). Und auch im Wasser der Direkteinleitung (Abb. 1C) konnten wir Partikel von gleicher Form und Grösse nachweisen, was den Schluss zulässt, dass sie zum grössten Teil von den Fassaden herrühren. Weisspigmente sind zwar aus (öko-)toxikologischer Sicht eher als unbedenklich einzustufen, eignen sich aber sehr gut als Modellschubstanz, um den Transport von Nanopartikeln aus urbanen Gebieten bis in die Gewässer zu beurteilen. Denn es ist davon auszugehen, dass sich andere Nanopartikel analog zu den  $\text{TiO}_2$ -Partikeln verhalten werden.

#### Auch Silbernanopartikel gelangen von den Fassaden in die Gewässer.

Ein vom ökotoxikologischen Standpunkt her weit kritischer Fall sind synthetische Silbernanopartikel (siehe Kasten «Ökotoxizität von Silber»), die u. a. ebenfalls in Fassadenanstrichen verwendet werden. Synthetische Silbernanopartikel bestehen aus metallischen, ungeladenen Silberatomen, wobei die Partikeloberflächen zudem durch anorganische oder organische Stoffe modifiziert sein können. Dadurch erhalten sie eine positive oder negative Ladung, was die Aggregation der Partikel verhindert. Die Auswaschung synthetischer Silbernanopartikel aus einer Fassade untersuchten wir zunächst in einer Simulationskammer, in der die Fassade unter kontrollierten Bedingungen beregnet und besonnt wurde. Die mikroskopische Analyse der Fassadenabflüsse ergab, dass Silbernanopartikel in Grössen zwischen 5–10 nm tatsächlich aus der Fassade herausgewaschen werden. Parallel zu den Kammerversuchen wurde dieselbe Farbe an einem Modellhaus den natürlichen Witterungsbedingungen ausgesetzt. Interessanterweise zeigen erste Resultate, dass vom Modellhaus noch

grössere Mengen an Silbernanopartikel freigesetzt werden – dies, obwohl die Bedingungen in der Simulationskammer deutlich rauer sind und dort wesentlich mehr Wasser eingesetzt wurde. Damit ist klar, dass Silbernanopartikel, genauso wie die  $\text{TiO}_2$ -Partikel, in die Gewässer gelangen können. Doch wie wirken Silbernanopartikel in den Gewässern?

**Silberionen sind ein Grund für die Toxizität der Silbernanopartikel.** In einer weiteren Fallstudie wurde die Wirkung synthetischer Silbernanopartikel auf die Fotosyntheseaktivität der Modell-Grünalge *Chlamydomonas reinhardtii* erforscht [4]. Dabei

#### Ökotoxizität von Silber

Die keimtötende Wirkung von Silber (Ag) ist schon lange bekannt: Bereits im 19. Jahrhundert wurde Silber als Antibiotikum angewandt, und sogar noch früher erkannte man, dass Wasser länger trinkbar bleibt, wenn es in Silbergefässen aufbewahrt wird. Die Anwendung von Silber als Desinfektionsmittel beruht auf seiner breiten Toxizität für Bakterien und einer relativ geringen Toxizität für den Menschen. Auch für verschiedene aquatische Organismen ist Silber eines der giftigsten Metalle. Es ist persistent und kann sich bei höheren Konzentrationen im Wasser sowohl in Sedimenten als auch in Organismen akkumulieren. Die Toxizität von Silber ist, ähnlich wie bei anderen Metallen, abhängig von der Bioverfügbarkeit der Silberionen  $\text{Ag}^+$ , die wiederum von der chemischen Zusammensetzung des experimentellen Mediums bzw. des Wassers beeinflusst wird. Dabei kann die Anwesenheit von Komplexbildnern die toxische Wirkung der Silberionen einerseits vermindern, andererseits beruht die Toxizität von Silber prinzipiell aber gerade auf seiner starken Affinität zu Sulfhydryl-, Amino- und Phosphatgruppen, die in den Organismen zur Bildung von Komplexen mit verschiedenen Biomolekülen führt.

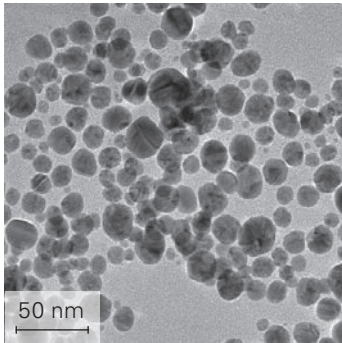


Abb. 2: Die von uns genutzten synthetischen Silbernanopartikel unter dem Transmissionselektronenmikroskop.

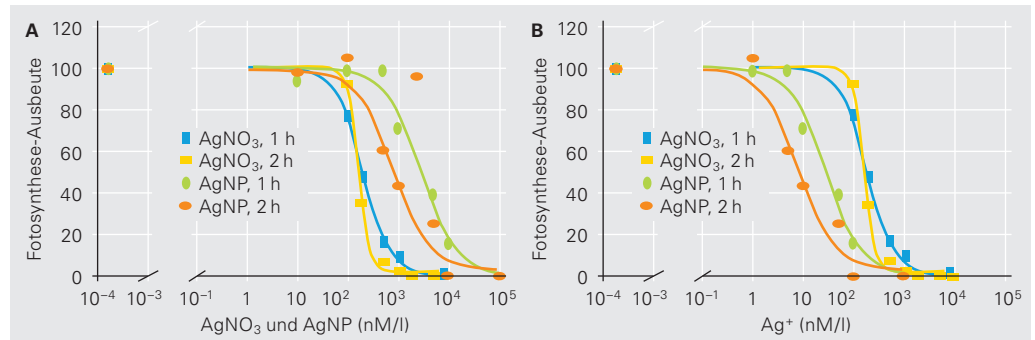


Abb. 3: Toxizität von Silbernanopartikeln und von gelöstem Silbernitrat auf die Fotosyntheseaktivität in der Grünalge *Chlamydomonas reinhardtii* aufgetragen gegen die Gesamtsilberkonzentration = metallisches + ionisches Silber (A) bzw. nur gegen die Silberionenkonzentration (B). NP = Nanopartikel.

arbeiteten wir mit einer Suspension aus metallischen, karbonatbeschichteten Silberpartikeln mit einer mittleren Grösse von 25 nm (Abb. 2). Weil die metallischen Silberpartikel aus Silberionen ( $\text{Ag}^+$ ) hergestellt werden, ist in solchen Suspensionen immer ein kleiner Restanteil an Silberionen (in unserem Fall rund 1%) vorhanden. Mit unseren ökotoxikologischen Experimenten wollten wir einerseits herausfinden, ob die Partikel-Suspension toxisch auf die Fotosynthese wirkt, und bei positivem Befund interessierte uns andererseits, ob ihre Toxizität durch die  $\text{Ag}^+$ -Ionen (siehe Kasten «Ökotoxizität von Silber») oder die Nanopartikel selbst verursacht wird.

Ein oder zwei Stunden lang wurden die Algen mit der Silbernanopartikel-Suspension in Kontakt gebracht. Um die Effekte der Partikel direkt mit denjenigen der Silberionen zu vergleichen, wurden zudem Versuche mit gelöstem Silbernitrat durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass die Fotosynthese der Algen bei ansteigenden Gesamtsilberkonzentrationen mehr und mehr gehemmt wird und dass Silbernitrat toxischer ist als die Silbernanopartikel (Abb. 3A). Um die Effekte der Partikel von denjenigen der Silberionen zu trennen, wurden die Experimente in Gegenwart der Aminosäure Cystein wiederholt. Cystein bildet mit  $\text{Ag}^+$  starke Komplexe, so dass die Silberionen anschliessend für die Algen nicht mehr verfügbar sind. Dabei wurde der toxische Effekt der Silbernanopartikel-Suspension in Anwesenheit eines Cysteinüberschusses völlig aufgehoben, d.h. die Toxizität der Partikel-Suspension muss auf der Wirkung der Silberionen beruhen.

Trägt man nun die Toxizität der Nanopartikel und des Silbernitrats gegen die Silberionenkonzentration auf (Abb. 3B), ergibt sich überraschenderweise, dass die Silbernanopartikel toxischer sind als das Silbernitrat. Dieser Effekt kann jedoch nicht allein durch die in der Partikel-Suspension vorhandenen Silberionen erklärt werden, dazu ist ihre Konzentration zu gering. Es müssen zusätzliche Vorgänge ablaufen. Eine logische Erklärung ist, dass die Silbernanopartikel durch den Kontakt mit den Algen eine grössere Menge an Silberionen freisetzen. Da wir die Toxizität lediglich anhand der Fotosyntheseaktivität untersucht haben, können wir nicht ausschliessen, dass die Nanopartikel zudem ins Innere der Algen gelangen und dort weitere toxische Mechanismen auslösen. Dieser Hypothese gehen wir derzeit nach. Erste vorläufige

Ergebnisse weisen tatsächlich darauf hin, dass die Silbernanopartikel von den Algenzellen aufgenommen werden.

**Nanopartikel in der Umwelt vermeiden!** Unsere Ergebnisse zeigen damit, dass Nanopartikel tatsächlich in die Umwelt gelangen und dass ihr ökotoxikologisches Risiko nicht unterschätzt werden darf. Das gilt nicht nur für aquatische, sondern ebenso für terrestrische Systeme. Vertiefte Untersuchungen auch an anderen Nanomaterialien müssen folgen. Zudem müssen Standardverfahren zum Nachweis von Nanopartikeln und zur Beurteilung der Toxizität entwickelt werden (siehe auch Beitrag zum Ökotoxizentrum auf S. 34).

Die Produzenten sollten sich einer vernünftigen Anwendung von Nanopartikeln verschreiben. Darüber hinaus wäre es wichtig, die Konsumenten aufzuklären: zum einen durch konsequente Deklaration der Inhaltsstoffe – heute sind die Zusammensetzungen oft unklar – und durch gezielte Angaben zur Handhabung der Produkte sowie zum anderen durch gezielte Informationen der Verbraucherverbände zu möglichen Gesundheits- oder Umwelt Risiken. Vordringliches Ziel ist es, die Verteilung der Nanopartikel in der Umwelt zu vermeiden. ○○○

Vielen Dank an N. Odzak, F. Piccapietra, I. Szivak, B. Wagner (alle Eawag).

- [1] Kaegi R., Sinnet B. (2009): Nanopartikel im Trinkwasser. Eawag News 66, 7–9.
- [2] www.nanotechproject.org
- [3] Kaegi R., Ulrich A., Sinnet B., Vonbank R., Wichser A., Zuleeg S., Simmler H., Brunner S., Vonmont H., Burkhardt M., Boller M. (2008): Synthetic  $\text{TiO}_2$ -nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. Environmental Pollution 156, 233–239.
- [4] Navarro E., Piccapietra F., Wagner B., Kägi R., Odzak N., Sigg L., Behra R. (2008): Toxicity of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*. Environmental Science & Technology 42, 8959–8964.