

Stand: Juli 2016

Warum sind Nanomaterialien anders?

Begründung der Notwendigkeit einer gesonderten Betrachtung von Nanomaterialien in den Regulierungen der Chemikaliensicherheit (Schwerpunkt Umwelt)

Die Nanoskaligkeit eines Stoffes ist nicht zwangsläufig gleichbedeutend mit einer Gefährdung oder einem Risiko. Dennoch weisen Nanomaterialien spezifische Eigenschaften auf, die sie von anderen Chemikalien – im Folgenden konventionelle Chemikalien genannt - unterscheiden.

Neben der chemischen Zusammensetzung werden Verhalten und Effekte von Nanomaterialien auch von deren Größe, Geometrie, Kristallstruktur und Oberflächeneigenschaften (z. B. Ladung, Oberflächenchemie) beeinflusst. Größe, Geometrie, Kristallstruktur und Oberflächeneigenschaften können sich zwischen nanoskaligen und nicht-nanoskaligen Formen, aber auch zwischen den verschiedenen Nanoformen eines chemischen Stoffes deutlich unterscheiden. Somit können die verschiedenen Formen eines chemischen Stoffes auch unterschiedliches Verhalten und Wirkung aufzeigen.

Im Folgenden werden einige Beispiele aufgeführt, die aufzeigen, wie die jeweiligen Eigenschaften der (nano-)skaligen Form Art und Ausprägung von Verhalten und ökotoxische Wirkung beeinflussen können. So wurden unterschiedlich stark ökotoxische Wirkungen auf die aquatischen Organismen Alge, Daphnie und Fisch bei sphärischen Nanosilber und Nanosilberdrähten gefunden¹. Nanoskaliges Ceroxid (nominal 10 - 20 nm) zeigte eine stärkere toxische Wirkung auf Süßwasseralgen als eine mikroskalige Form des Ceroxid (nominale Größe > 5µm)². Nanoskaliges Titandioxid (Kristallstruktur: 75% anatas : 25 rutil) zeigt unter simuliertem Sonnenlicht eine verstärkte ökotoxische Wirkung auf

¹ Sohn, E.K., et al., *Aquatic Toxicity Comparison of Silver Nanoparticles and Silver Nanowires*. BioMed Research International, 2015

² Rogers, N.J., et al., *Physico-chemical behaviour and algal toxicity of nanoparticulate CeO₂ in freshwater*. Environmental Chemistry, 2010. 7(1): p. 50

Umweltbundesamt
Fachgebiet IV 2.2
Dr. Kathrin Schwirn
Dr. Doris Völker
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau

www.umweltbundesamt.de

aquatische Organismen³. Dieses spiegelt sich auch in der Bildung von Hydroxylradikalen als Maß für die fotokatalytische Aktivität des entsprechenden nanoskaligen Titandioxids unter UV-Licht wieder. Mit Aluminiumoxid oberflächenmodifizierte nanoskalige Formen des Titandioxids (Kristallstruktur: 100% anatas) zeigen hingegen dieses Potential zur Bildung von Hydroxylradikalen unter UV-Beleuchtung nicht⁴.

Das bedeutet auch, dass, obwohl Verhalten und das toxikologische Profil einer nicht nanoskaligen Form gut beschrieben ist, das Verhalten und die Wirkung der nanoskaligen Formen dieser Chemikalie deutlich abweichen oder mit bestehenden Instrumenten nicht beschrieben werden können. Dies verdeutlicht, dass eine direkte Übertragbarkeit von Daten zu Verhalten und Wirkung nicht möglich und eine gesonderte Bewertung notwendig ist. Im Folgenden werden die Aspekte in den Bereichen Charakterisierung, Umweltverhalten und Ökotoxikologie aufgeführt, die aufzeigen, warum eine gesonderte Betrachtung für die Umweltbewertung von Nanomaterialien notwendig ist.

Zur eindeutigen Identifizierung der Nanoform eines Stoffes ist es notwendig, die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Nanomaterialien umfassend und über die für konventionelle Chemikalien gängigen Parameter hinaus zu charakterisieren⁵. Dies ist auch eine wichtige Voraussetzung, um Testergebnisse interpretieren, vergleichen oder zukünftig möglicherweise vorhersagen zu können.

Die Prozesse, die das Verhalten und den Verbleib von Nanomaterialien bedingen, unterscheiden sich grundsätzlich von denen konventioneller Chemikalien. Verhalten und Verbleib von konventionellen Chemikalien unterliegen vor allem thermodynamischen Prozessen. Auf diesem Grundsatz basieren die Modelle zur Abschätzung der Umweltexposition, bei denen eine Verteilung zwischen den verschiedenen Umweltkompartimenten bis zum Erreichen eines Konzentrationsgleichgewichts angenommen wird. Das Verhalten und der Verbleib von Nanomaterialien in der Umwelt unterliegen im Unterschied dazu vorrangig kinetischen Prozessen wie Agglomeration und Sedimentation⁶. Wichtige Aspekte für die Bestimmung von Umweltverhalten und –verbleib von Nanomaterialien sind außerdem

³ Ma, H., A. Brennan, and S.A. Diamond, *Phototoxicity of TiO₂ nanoparticles under solar radiation to two aquatic species: Daphnia magna and Japanese medaka*. Environ Toxicol Chem, 2012. **31**(7): p. 1621-9

⁴ Nickel, C. et al.: Mobility, fate and behaviour of TiO₂ nanomaterials in different environmental media. UBA-TEXTE 76/2013

⁵ UBA, BfR, BAuA (2013): Nanomaterialien und REACH - Hintergrundpapier zur Position der deutschen Bundesoberbehörden.

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/nanomaterialien-reach>

⁶ Praetorius, A., et al., The road to nowhere: equilibrium partition coefficients for nanoparticles. Environmental Science: Nano, 2014. **1**(4): p. 317.

abiotische Veränderungen, z. B. durch chemische Transformation, durch Verlust von Oberflächenbeschichtung oder durch Bindung von anderen Stoffen, oder auch die Löslichkeitsrate bestimmter Nanomaterialien sowie die Anhaftung an Oberflächen von in den Umweltkompartimenten vorhandenen Feststoffen⁷. Diese Prozesse finden allerdings bisher keine Beachtung in den existierenden Expositionsmodellen oder regulatorischen Informationsanforderungen.

Neben der oben beschriebenen Notwendigkeit einer umfassenden Charakterisierung sind angepasste Vorgaben zur Untersuchung von Verhalten und Wirkung von Nanomaterialien notwendig. War es auf Grundlage von Leitfäden in der Vergangenheit üblich, Feststoffe wie auch Nanomaterialien vor der Untersuchung aus dem Testsystem durch Filtration zu entfernen oder auf eine Untersuchung vollständig zu verzichten, da diese technisch nicht durchführbar schien, zeigen die Erkenntnisse der Forschung und Methodenentwicklung der letzten Jahre, dass eine Untersuchung von Nanomaterialien unter angepassten Bedingungen möglich ist. Dabei ist zu beachten, dass die Vorgaben zur Applikation von Nanomaterialien in die Testsysteme zur Untersuchung von Verhalten und Wirkung strikter auszugestalten sind als bei konventionellen Chemikalien. Nur so kann eine Vergleichbarkeit der Testergebnisse sichergestellt werden⁸.

Von besonderer Bedeutung für die Abschätzung der Umweltgefährdung durch Nanomaterialien sind Daten zur langfristigen Wirkung. Auf Grundlage des im Unterschied zu nicht nanoskaligen Stoffen veränderten Verhaltens (auch veränderten kinetischen Verhaltens wie zum Beispiel durch die schwere Wasserlöslichkeit oder verzögerte Auflösung), des längerfristigen Verbleibs und der verlängerten Verfügbarkeit ist die Aussagekraft dieser kurzzeitigen Studien für eine Bewertung unzureichend. Auch ist davon auszugehen, dass für Nanomaterialien nicht wie bei den meisten konventionellen Chemikalien das Oberflächengewässer, sondern eher Boden und Sediment wichtige Zielkompartimente sind, in denen viele der Nanomaterialien längerfristig akkumulieren. Je nach Gesetzgebung werden Boden- und Sedimentorganismen aber nur unter bestimmten Voraussetzungen in der Gefährdungsabschätzung betrachtet.

Die Instrumente zur Ableitung der Umweltgefährdung von Stoffen sind stark auf die Bestimmung der direkten toxischen Wirkung ausgelegt. Forschungen der letzten Jahre zeigen, dass die ökotoxische Wirkung

⁷ Hartmann et al. (2014). "Environmental fate and behavior of nanomaterials – New knowledge on important transformation processes" Environmental Project No. 1594 of the Danish Environmental Protection Agency

⁸ Petersen, E.J., et al., Adapting OECD Aquatic Toxicity Tests for Use with Manufactured Nanomaterials: Key Issues and Consensus Recommendations. Environmental Science & Technology, 2015. 49(16): p. 9532-9547.

einiger Nanomaterialien auch über mechanische Effekte (Anlagerungen und Verstopfungen, welche Atmung, Fressverhalten, Beweglichkeit, Häutung etc. beeinflussen können) oder fototoxische Effekte (bei fotokatalytisch aktiven Formen) vermittelt werden können⁹. Daher gilt, anders als bei konventionellen Chemikalien, bei der Gefährdungsabschätzung diese indirekt schädigenden Effekte zu berücksichtigen.

Eine pauschale Aussage, welche Eigenschaften eine bestimmte Art und Ausprägung von Verhalten oder Effekten bedingen und wie stark dies zwischen verschiedenen Nanoformen ausgeprägt sein kann, ist derzeit nur begrenzt und maximal allein auf qualitativer Ebene möglich. Daher muss eine Gruppierung und Datenübertragung zwischen verschiedenen Formen wissenschaftlich begründbar sein. Dies könnte beispielsweise auf Grundlage einer Darlegung erfolgen, die aufzeigt, wie sich Verhalten und Wirkung von Nanomaterialien mit physikalisch-chemischen Eigenschaften korrelieren lassen.

Es zeigt sich, dass die Prinzipien der Umweltrisikobewertung von konventionellen Chemikalien grundsätzlich auch auf Nanomaterialien anwendbar sind. Die dabei verwendeten Instrumente sowohl zur Expositionsabschätzung als auch zur Gefährdungsabschätzung sind allerdings vor allem für lösliche, organische Chemikalien entwickelt worden. Einige dieser Instrumente berücksichtigen daher nicht solche Aspekte, die für die angemessene Untersuchung von Nanomaterialien notwendig sind. Um das von Nanomaterialien potenziell ausgehende Umweltrisiko erkennen und angemessen bewerten zu können, bedarf es daher der Anpassung der Untersuchungs- und Bewertungsinstrumente¹⁰. Dies bedeutet auch, dass für nanoskalige Formen eines chemischen Stoffes Daten, die auf veralteten Methoden beruhen, nicht notwendigerweise aussagekräftig für eine Bewertung der Nanoform sind.

Allerdings ist alleinig die Anpassung der Instrumente zur Untersuchung und Bewertung von Umweltrisiken nicht ausreichend. Ein Großteil der Informationen, die für die angemessene Bewertung der Umweltrisiken von Nanomaterialien benötigt werden, ist in den regulatorischen Anforderungen nicht abgebildet. Daher ist auch die Anpassung der Regulierungen der Chemikaliensicherheit zwingend notwendig. Hier

⁹ Hartmann, N.B., et al., The challenges of testing metal and metal oxide nanoparticles in algal bioassays: titanium dioxide and gold nanoparticles as case studies. *Nanotoxicology*, 2012. 7(6): p. 1082-94.; Ma, et al., 2012 (siehe Referenz 3).

¹⁰ OECD Environment Directorate (2014): Ecotoxicology and environmental fate of manufactured nanomaterials: test guidelines. Expert Meeting Report. Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials No. 40 (ENV/JM/MONO(2014)1). Online auf den Internetseiten der OECD.

müssen die Aspekte zur umfassenden Charakterisierung und zu angepassten Informationsanforderungen zum Umweltverhalten und zur Umweltwirkung aufgenommen werden. Darüber hinaus sollten die verschiedenen Nanoformen gesondert von ihrer nicht-nanoskaligen Form und anderen nanoskaligen Formen des gleichen chemischen Stoffes betrachtet werden, solange die jeweiligen form- bzw. stoffspezifischen Daten nicht das Gegenteil schlussfolgern lassen.

Das in den letzten Jahren gewonnene Wissen zu Eigenschaften, Verhalten und Wirkung von Nanomaterialien erlaubt bereits heute eine Anpassung der Stoffgesetzgebungen. Nur so können die potentiellen Umweltrisiken von Nanomaterialien ausreichend abgebildet und bewertet und geeignete Maßnahmen zur Risikominimierung getroffen werden¹¹.

¹¹ Detaillierte Informationen zur notwendigen Weiterentwicklung von Bewertungsinstrumenten und gesetzlichen Anforderungen an Nanomaterialien mit Bezug auf die Umwelt finden sich im Hintergrundpapier des Umweltbundesamtes „Nanomaterialien in der Umwelt – Aktueller Stand der Wissenschaft und Regulierungen zur Chemikaliensicherheit (2016): <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/nanomaterialien-in-der-umwelt>