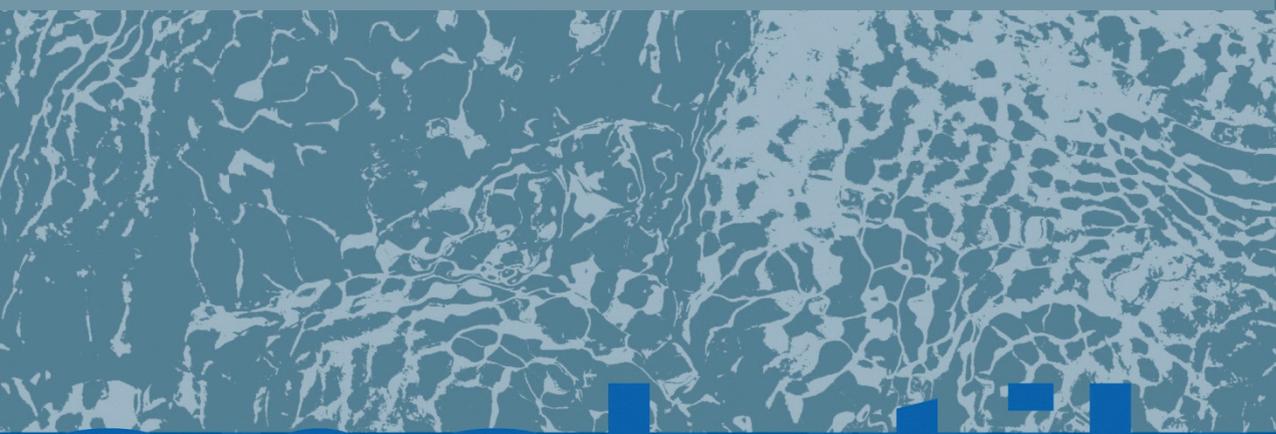




Bayerisches Landesamt für
Umwelt



Umweltaspekte der Nanotechnologie



analytik



Bayerisches Landesamt für
Umwelt



Umweltaspekte der Nanotechnologie

Impressum

Umweltaspekte der Nanotechnologie

Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)

Bürgermeister-Ulrich-Straße 160

86179 Augsburg

Tel.: 0821 9071-0

Fax: 0821 9071-5556

E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de

Internet: www.lfu.bayern.de

Bearbeitung/Text/Konzept:

LfU, Dr. Marina Maier, Dr. Martin Wegenke

Redaktion:

LfU, Referat 76, Dr. Martin Wegenke, Dr. Michael Gierig

Bildnachweis:

Bayerisches Landesamt für Umwelt

Druck:

Eigendruck der Druckerei Bayerisches Landesamt für Umwelt

Gedruckt auf Papier aus 100 % Altpapier.

Stand:

April 2014

Diese Druckschrift wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Sofern in dieser Druckschrift auf Internetangebote Dritter hingewiesen wird, sind wir für deren Inhalte nicht verantwortlich.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Geschichte der Nanotechnologie	5
3	Nanomaterialien und Nanopartikel	6
4	Herstellung von Nanomaterialien	9
5	Anwendung von Nanomaterialien	9
6	Nanotechnologie im Umweltschutz	11
7	Synthetische Nanopartikel in der Umwelt	13
7.1	Eintragspfade	13
7.2	Mobilität und Verbleib	14
8	Wirkung von Nanopartikeln auf Organismen	15
8.1	Wirkungsmechanismen von Nanopartikeln	15
8.2	Ökotoxikologische Untersuchungen	15
8.2.1	Nano-Silber	16
8.2.2	Nano-Titandioxid	17
8.2.3	Nano-Zinkoxid	17
8.2.4	Nano-Kohlenstoffverbindungen	17
9	Synthetische Nanopartikel – ein Risiko für die Umwelt?	18
10	Zusammenfassung	19
11	Anhang: Ökotoxikologische Wirkungsdaten	21
12	Glossar	25
13	Literatur	28

1 Einleitung

Die Nanotechnologie (von altgriechisch *nános* = Zwerg) gilt weltweit als eine der wichtigsten Zukunftstechnologien. Sie basiert auf der Erzeugung und Anwendung von Materialien mit wenigstens einer Dimension im Größenbereich von 1 bis 100 Nanometern [1]. Ein Nanometer (1 nm) entspricht einem Milliardstel Meter (10^{-9} m) bzw. dem millionsten Teil eines Millimeters. Der Einsatz von Nanomaterialien ermöglicht die Herstellung von Produkten mit völlig neuen Funktionalitäten und Eigenschaften. Aufgrund ihres Anwendungspotenzials ist die Nanotechnologie ein Innovationstreiber für viele Industriezweige. Sie wird bereits in vielen Bereichen des Lebens und der Umwelt eingesetzt [2]. In Deutschland befassen sich rund 2250 Unternehmen und Institutionen mit Entwicklung, Produktion und Dienstleistungen im Bereich der Nanotechnologie, in Bayern sind derzeit 310 Unternehmen auf diesem Gebiet tätig [3].

Die zunehmende Anwendung dieser Technologie könnte auch zu einer verstärkten Freisetzung synthetischer Nanomaterialien in die Umwelt führen. Auswirkungen der Nanotechnologie auf Umwelt und Ökosysteme müssen daher eingehend untersucht und beobachtet werden. Die weitere Entwicklung wird durch gezielte Forschungsaktivitäten begleitet. Betrachtungen möglicher Risiken für die Umwelt konzentrieren sich vor allem auf Nanopartikel und Nanofasern, da diese sich leichter in der Umwelt bewegen und biologische Barrieren überwinden können. Nanoplättchen werden in Bezug auf ihre Umweltauswirkungen als weniger problematisch eingeschätzt.

2 Geschichte der Nanotechnologie

Bereits 1959 sagte der amerikanische Physiker und spätere Nobelpreisträger Richard Feynman (Abb. 1) in seinem Vortrag „There's plenty of room at the bottom“ („Ganz unten ist eine Menge Platz“) die Möglichkeit der direkten Bearbeitung von Atomen und Molekülen zur Erzeugung neuer Stoffe voraus [4], [5]. Diese Rede wird vielfach als Gründungsschrift der Nanotechnologie angesehen. Feynmans visionäre Überlegungen waren zur damaligen Zeit technisch nicht umsetzbar [6]. Heute sind sie in vielen Bereichen Realität geworden.

Der Begriff "Nanotechnologie" wurde erstmals 1974 von dem Japaner Norio Taniguchi eingeführt (Abb. 2). Taniguchi verwendete diesen Begriff für Technologien, mit denen die Rauigkeit von Materialoberflächen kontrolliert werden kann. Er definierte die Nanotechnologie als eine Produktionstechnologie mit extrem hoher Präzision im Nanometerbereich und betrachtete sie als Weiterentwicklung der Feinmechanik [7].

1981 begann mit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops durch G. Binnig und H. Rohrer (Abb. 3) die reale Entwicklung der Nanotechnologie. Das Rastertunnelmikroskop ermöglichte erstmals, Stoffe auf ihren atomaren Aufbau zu untersuchen und verschaffte damit einen Zugang zur Nanowelt [8], [9]. Wenig später bauten G. Binnig, C.F. Quate und C. Gerber das erste Rasterkraftmikroskop. Dieses konnte nicht nur zur Analyse, sondern auch zur Herstellung und Manipulation von Strukturen eingesetzt werden [10]. Binnig, Rohrer und Ruska erhielten für die Entwicklung des Rastertunnelmikroskops den Nobelpreis.

Eric Drexler (Abb. 4) machte 1986 den Begriff Nanotechnologie einem breiteren Publikum bekannt. Mit seinem Buch "Engines of Creation" („Maschinen der Schöpfung“) stellte er die Möglichkeiten der Nanotechnologie zum ersten Mal der Weltöffentlichkeit vor. Ende der 1990er Jahre haben viele Industriestaaten begonnen, umfangreiche Initiativen zur Förderung der Nanotechnologie zu etablieren. Das Potential der Nanotechnologie wurde erkannt und umgesetzt.



Abb. 1:
Richard Feynman
(1918-1988)



Abb. 2:
Norio Taniguchi
(1912-1999)

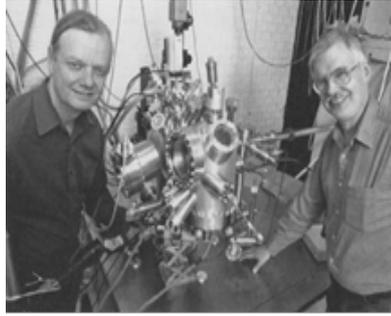


Abb. 3:
Gerd Karl Binnig und
Heinrich Rohrer (1981)



Abb. 4:
Eric Drexler
(1955-2006)

3 Nanomaterialien und Nanopartikel

Für Nanomaterialien gibt es mehrere unterschiedliche Definitionen. Über eine einheitliche Definition wird seit längerem auf europäischer Ebene diskutiert. Die Internationale Organisation für Normung beschreibt Nanomaterialien als gezielt hergestellte Werkstoffe mit nanoskaligen Abmessungen im Größenbereich von 1 bis 100 nm [11]. Es wird zwischen *Nanoobjekten* und *nanostrukturierten Materialien* unterschieden (Abb. 5).

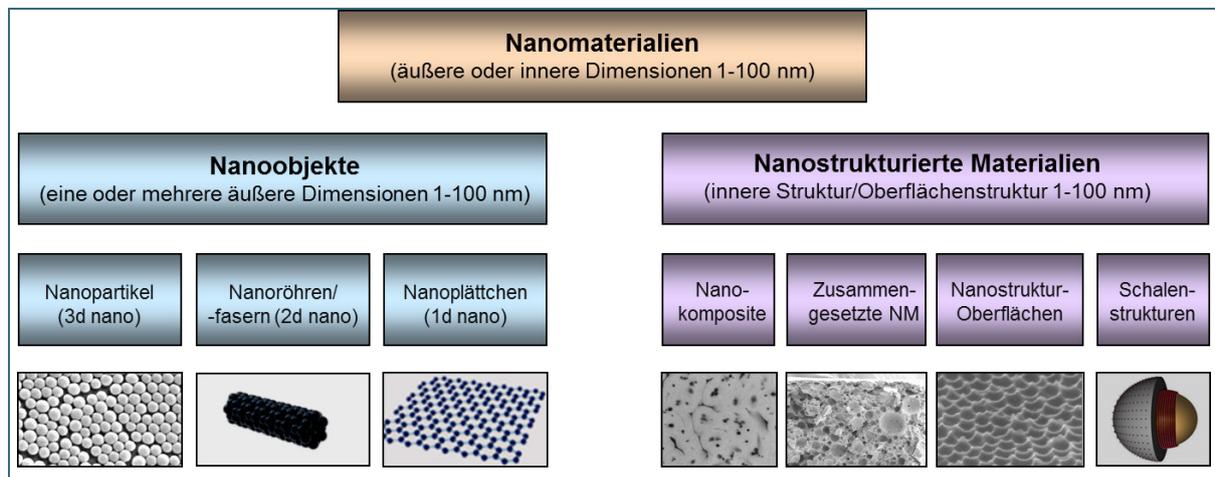


Abb. 5: Nanomaterialien nach der Definition des Technischen Komitees der Internationalen Standardisierungsorganisation

Nach einer Empfehlung der EU-Kommission (Oktober, 2011) wird Nanomaterial definiert als „ein natürliches, bei Prozessen anfallendes oder hergestelltes Material, das Partikel in ungebundenem Zustand, als Aggregat oder als Agglomerat enthält, und bei dem mindestens 50 Prozent der Partikel in der Anzahlgrößenverteilung ein oder mehrere Außenmaße im Bereich von 1 nm bis 100 nm haben“ [12]

In welchen Bereichen sich die Nanotechnologie bewegt, kann veranschaulicht werden, wenn man sich in die „Nanowelt“ begibt, in der die Größe von Objekten in Nanometern angegeben wird. In dieser Welt ist der Mensch etwa 1,7 Milliarden Nanometer groß, ein menschliches Haar ist etwa 80 000 Nanometer dick und auch Bakterien sind mit ca. 2 000 Nanometern immer noch groß gegenüber Nanopartikeln

(1-100 nm). Nanopartikel liegen im Größenbereich von Viren und DNA. Kleiner sind nur Atome und Moleküle (Abb. 6).

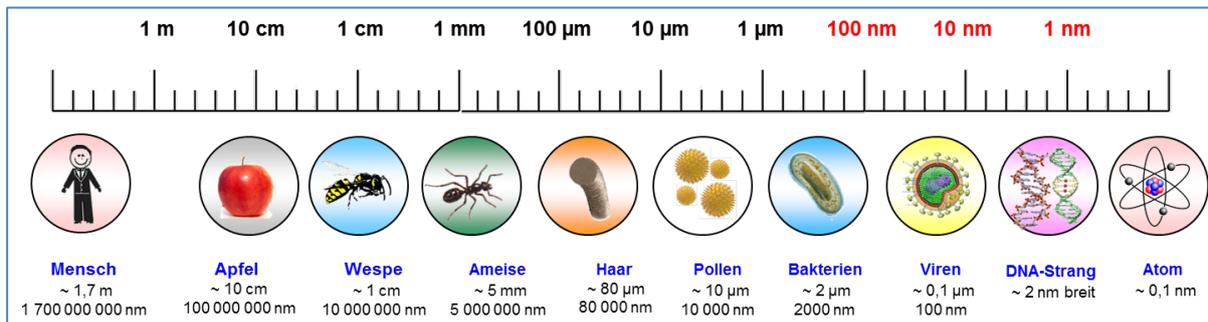


Abb. 6: Nano als Maß der Dinge

Nanopartikel sind keine neue Erfindung, es hat sie schon immer in der Natur gegeben. Sie entstehen z. B. bei Verbrennungsprozessen und finden sich in Vulkanausbrüchen ebenso wie in Sandstürmen [13]. Vom Menschen werden Nanopartikel bereits seit der Antike unbewusst erzeugt und eingesetzt. Die Römer nutzten die Eigenschaften der nanoskaligen Edelmetalle, um farbiges Glas herzustellen. Das berühmteste Beispiel dafür ist der Lykurgosbecher aus dem 4. Jahrhundert im British Museum [14]. In dieses Glas wurden winzige Silber- und Goldteilchen eingearbeitet Abb. 7.



Abb. 7: Lykurgosbecher [15]

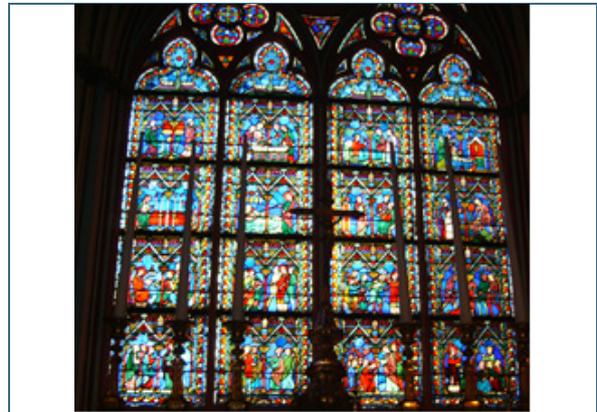


Abb. 8: Kirchenfenster

Der Glaspokal wirkt in Draufsicht opak grün, im Durchlicht erstrahlt er aber in leuchtendem Rot [16], [17]. Auch bei der Färbung von Kirchenfenstern (Abb. 8), vor allem in gotischen Kirchen, wurden Gold-Nanopartikel verwendet [18], [19]. Im Größenbereich von 50, 25 oder 5 Nanometern ergeben die Gold-Nanopartikel keine goldene Färbung, sondern beeindrucken durch Violett, tiefes Blau, oder leuchtendes Rot (Abb. 9).

Im Mittelalter wurden Kohlenstoff-Nanoröhren und Eisencarbidfäden bei der Herstellung der berühmten Damaszener-Klingen verwendet (Abb. 10). Diese Nanoteilchen gaben dem Stahl eine besonders hohe Bruchfestigkeit [20]. Die besonderen Eigenschaften von Nanopartikeln haben zwei Ursachen. Zum einen gelten unterhalb einer Größe von ca. 100 nm nicht mehr die Gesetze der klassischen Physik. Im unteren Nanobereich werden quantenmechanische Effekte wirksam, die dazu führen, dass sich optische, magnetische oder elektrische Eigenschaften ändern [21]. Zum anderen verschiebt sich mit abnehmender Größe der Partikel das Verhältnis zwischen Masse und Oberfläche. Je kleiner die Nano-

partikel sind, desto größer wird ihre Oberfläche im Verhältnis zur Masse (Abb. 11). Die große spezifische Oberfläche bewirkt eine erhöhte chemische und biologische Reaktivität der Nanoteilchen [22].

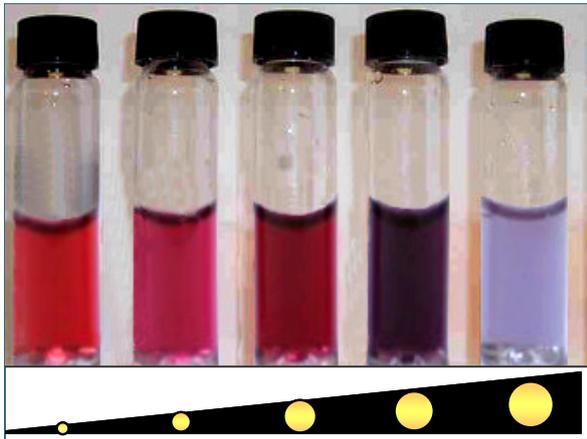


Abb. 9: Gold-Nanopartikel



Abb. 10: Damaszener Klinge

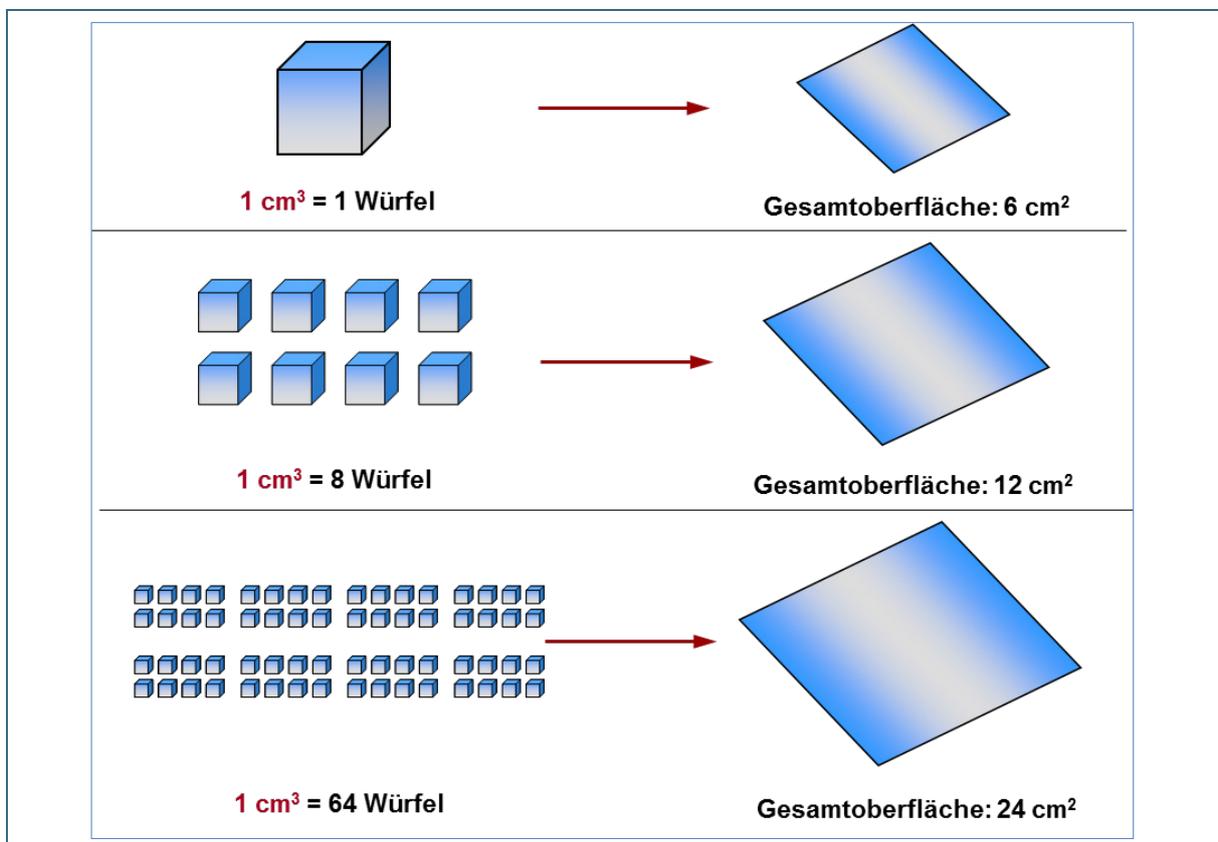


Abb. 11: Mit abnehmender Partikelgröße nimmt die Partikeloberfläche zu.

Nanopartikel streben danach, sich mit anderen Nanopartikeln zu größeren Gebilden (Agglomerate oder Aggregate) zusammen zu lagern. Um diesen Vorgang zu verhindern, werden künstlich hergestellte Nanopartikel oft mit speziellen Beschichtungen versehen.

4 Herstellung von Nanomaterialien

Nanomaterialien lassen sich prinzipiell durch zwei verschiedene Methoden herstellen, die als „*top down*“-Verfahren bzw. als „*bottom up*“-Verfahren bezeichnet werden. Beim „*top down*“-Verfahren werden grobe („makroskopische“) Stoffe zerkleinert, um nanopartikuläre Strukturen zu erzeugen. Beispiele sind das mechanische Zermahlen von Material oder die Laserablation, bei der mit einem Laser nanoskalige Partikel aus einem makroskopischen Material herausgelöst werden [23]. Alternativ können Nanopartikel aus ihren atomaren oder molekularen Bausteinen aufgebaut werden. In diesem Fall wird von einer „*bottom up*“-Synthese gesprochen (Abb. 12).

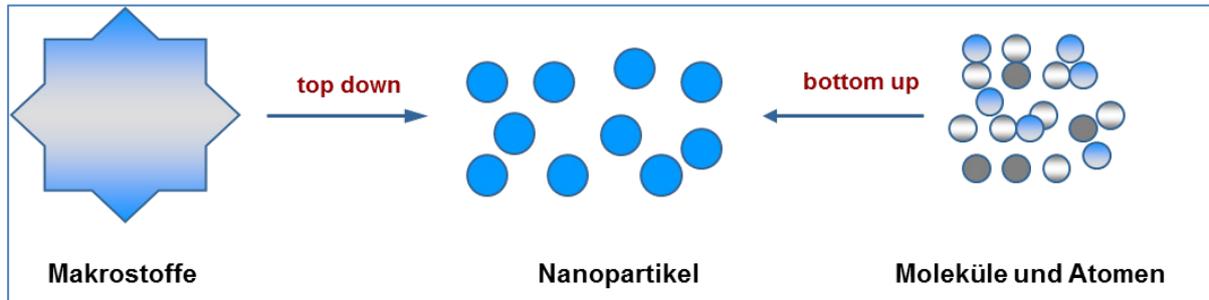


Abb. 12: Herstellung von Nanopartikeln

Abgesehen von einigen wenigen Ausnahmen werden „*top down*“-Methoden industriell wenig genutzt. Grund hierfür sind der hohe apparative Aufwand und die schlechten Energiebilanzen, die eine Durchführung in präparativen Maßstäben ineffizient machen [21]. „*Bottom up*“-Methoden werden dagegen sehr intensiv verwendet [1].

5 Anwendung von Nanomaterialien

Die besonderen Eigenschaften von Nanomaterialien machen sie für eine Vielzahl von Anwendungen in unterschiedlichen Bereichen interessant. Sie werden in der Energie-, Umwelt-, Informations- und Medizintechnik eingesetzt. In Kunststoffen, Keramik oder Zement sorgen sie für eine hohe Reißfestigkeit und Elastizität, in Fasern und Textilien für antibakterielle bzw. schmutz- und wasserabweisende Eigenschaften. Nach ihrer Zusammensetzung und Struktur können Nanomaterialien den in Tab. 1 aufgeführten Gruppen zugeordnet werden.

Tab. 1: Einteilung von Nanomaterialien nach Struktur und chemischer Zusammensetzung

Gruppe	Nanomaterialien	
Metallhaltige Strukturen	Metalle	z. B. Silber, Gold, Eisen
	Metalloxide	z. B. Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid
	Quantenpunkte	Pyramidenförmige Halbleiter-Nanokristalle
Kohlenstoff-Strukturen	Fullerene	Käfigartige (fußballförmige) Moleküle aus mindestens 20 Kohlenstoffatomen
	Carbon nanotubes (CNT)	Röhrenartige Strukturen aus Kohlenstoffatomen. Ihre Wände können aus einer oder mehreren Lagen von Kohlenstoffatomen bestehen.
	Andere Kohlenstoffstrukturen	z. B. industriell hergestellter Ruß (Carbon black)
Dendrimere		Nanomaterialien mit baumartig verästelter Struktur, die aus verschiedenen Materialien bestehen können.

Einige nanotechnologische Anwendungen haben Vorbilder in der Natur. So wird bei der Entwicklung selbstreinigender Oberflächen der Lotuseffekt genutzt. Er ist benannt nach einem bei der Lotuspflanze zu beobachtenden Phänomen.

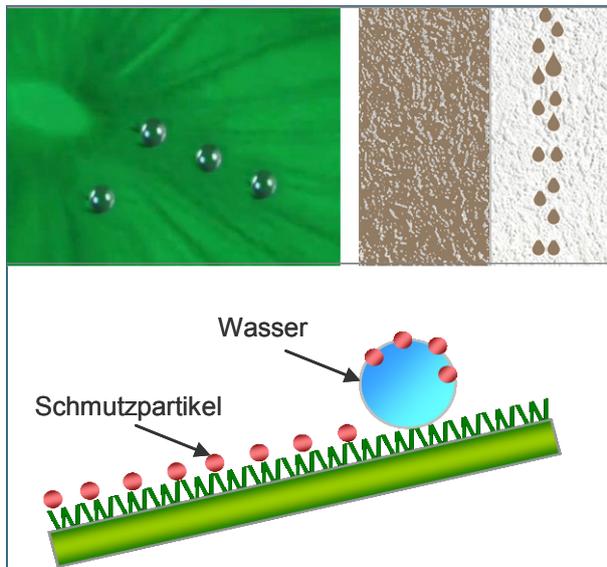


Abb. 13: Lotuseffekt und selbstreinigende Oberfläche

Von den Blättern dieser Pflanze perlt das Wasser ab und nimmt dabei sämtlichen Schmutz mit (Abb. 13). Verantwortlich dafür ist die Noppenstruktur der Oberfläche. Sie bewirkt, dass Schmutzpartikel und Wassertropfen nur wenige Kontaktstellen mit der Oberfläche haben und daher nicht anhaften können. Durch entsprechende Beschichtung von Materialien mit Nanopartikeln (z. B. Siliziumdioxid und Titandioxid) können Schuhe, Kleidung, Fassadenfarben, Waschbecken, Duschkabinen etc. mit wasserabweisenden und selbstreinigenden Eigenschaften hergestellt werden. Noch wirkungsvoller sind Oberflächen, die mit Photokatalysatoren, z. B. Nanopartikeln aus Titandioxid, beschichtet werden. Auf diesen Oberflächen werden bei Einwirkung von UV-Strahlung (z. B. Sonnenlicht) und in Gegenwart von Sauerstoff (Luft) und Wasser (Luftfeuchtigkeit) Sauerstoff- und Hydroxyl-Radikale gebildet, die sehr reaktiv sind und organische Substanzen (z. B. Schmutz) zersetzen. Die zersetzten Substanzen können beispielsweise durch Regen leicht abgespült werden, wodurch eine selbstreinigende Wirkung erzielt wird. Auch Luft lässt sich auf diese Weise sehr schnell und wirkungsvoll reinigen (Abb. 14). Stickoxide, giftige Gase, Rauch und Gerüche werden ebenso zuverlässig abgebaut wie hartnäckige Keime, Viren und Bakterien. Solche Photokatalysatoren kommen bereits an Fassaden, Verglasungen, Fensterrahmen und in Baumaterialien sowie bei der chlorfreien Schwimmbaddesinfektion zum Einsatz.

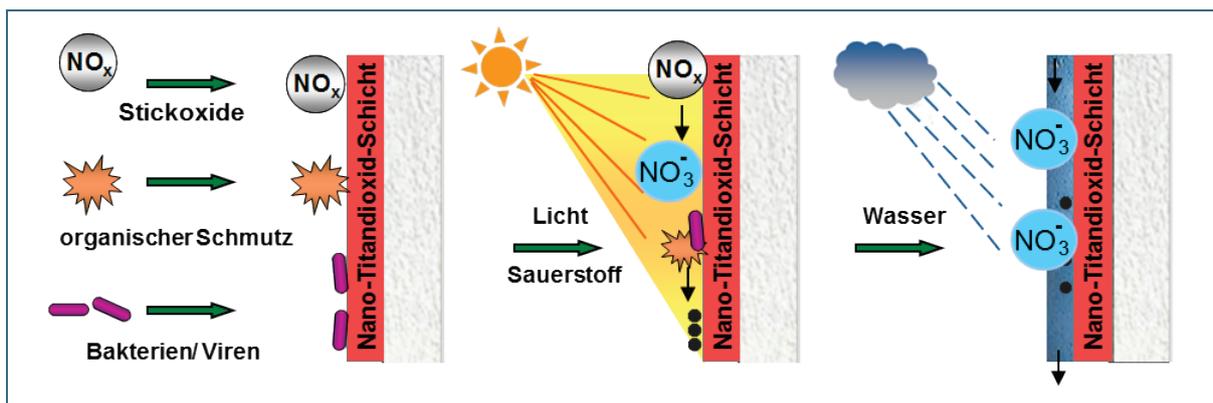


Abb. 14: Luftreinigung durch Photokatalyse

Durch den Zusatz von Nanopartikeln in konventionellen Lacken und Farben ergeben sich neue und verbesserte Farbeffekte. Mit Hilfe von Nanopartikeln lassen sich kratzfeste hochglänzende Oberflächen erzielen. Spezielle Nanolacke ermöglichen erheblich dünnere Lackschichten bei gleichen oder sogar besseren Oberflächeneigenschaften.

Zur Herstellung von Materialien mit bioziden (antibakteriellen) Eigenschaften werden Silber-Nanopartikel verwendet. Beispiele für Anwendungsbereiche sind Instrumente aus der Medizintechnik, die Sanitärindustrie, Lacke und Farben, Bodenbeläge. Nano-Silber wird auch in der Kosmetik und in Wasserfilterungs- und Wasseraufbereitungsanlagen verwendet. Es kommt ferner als Algenbekämpfungsmittel in Schwimmbecken zum Einsatz. Durch den Einbau von Nanopartikeln in Textilfasern ist es möglich, antibakteriell wirkende Kleidung herzustellen (z. B. Socken, Sportkleidung, medizinische Kleidung).

Ein weiteres wichtiges Anwendungsfeld der Nanotechnologie ist die Medizin. Nanopartikel eignen sich sehr gut als Trägermoleküle, um Wirkstoffe oder Kontrastmittel zu kranken Geweben zu transportieren. Durch diese zielgerichtete Therapie kann die Menge der eingesetzten Medikamente reduziert werden und es lassen sich zahlreiche Nebenwirkungen, die durch eine ungezielte Verteilung des Wirkstoffs im Körper verursacht werden, vermeiden [24], [25].

Nano-Titandioxid und Nano-Zinkoxid werden als UV-Filter in Kosmetika und Sonnencremes eingesetzt. Durch die Nanopartikel wird die UV-Strahlung reflektiert bzw. gestreut, so dass sie nicht bis zur Hautoberfläche durchdringen kann [26].

6 Nanotechnologie im Umweltschutz

Nanotechnologische Produkte und Verfahren eröffnen auch im Bereich des Umweltschutzes neue Möglichkeiten. Entlastungen der Umwelt durch Nanotechnologie werden insbesondere in folgenden Bereichen erwartet oder sind bereits wirksam (Tab. 2):

- Einsparung von Rohstoffen durch Miniaturisierung
- Einsparung von Energie durch Gewichtsreduktion oder Funktionsoptimierung
- Energie- und Umwelttechnik
- Ersatz von gefährlichen Stoffen
- Energie- und Ressourceneffizienz in der chemischen Industrie

Tab. 2: Erwartete Umweltentlastungen durch Nanotechnologie [27]

Nanotechnologisches Verfahren/Produkt	Erwarteter Umweltentlastungseffekt
Verringerung der Schichtdicke von Beschichtungen	Einsparung von Rohstoffen
Materialien mit Kohlenstoffnanoröhrchen im Flugzeug- und Fahrzeugbau	Treibstoffeinsparung durch Gewichtsreduktion
Materialverstärkung von Autoreifen mit Nano-Industrieruß	Verringerter Rollwiderstand, Treibstoffeinsparung
Selbstreinigende Beschichtungen	Energie- und Wassereinsparung
Verschleißschutzprodukte auf Nano-Basis als Zusätze zu Treibstoffen und Motorölen	Reduzierter Treibstoffverbrauch, verlängerte Motorlebensdauer
Nanopartikel als Fließmittel zum Schmelzen und Gießen von Kunststoffen	Energieeinsparung
Nanoporöse Dämmmaterialien	Energieeinsparung
Nanomaterialien in Photovoltaik-Anlagen	Verbesserter Wirkungsgrad
Kunststoffe mit Kohlenstoffnanoröhrchen zur Beschichtung von Rotorblättern in Windkraftanlagen	Gewichtsreduktion, erhöhte Energieausbeute
Nanotechnologisch optimierte Li-Ionen-Batterien	Verbesserte Speicherkapazität, verlängerte Lebensdauer
Brennstoffzellen mit Nano-Keramikmaterialien	Energie- und ressourcenschonende Herstellung
Nanoporöse Membranen, Filter mit Nanomaterialien	Wasseraufbereitung und -reinigung
Nano-Eisen in der Grundwassersanierung	Entfernung von chlorierten Kohlenwasserstoffen
Nanosilber in Holzschutzmitteln oder Farben	Ersatz gefährlicher Wirkstoffe
Nanokeramischer Korrosionsschutz für Metalle	Ersatz schädlicher Schwermetalle
Nano-Titandioxid und Nano-Siliziumdioxid in Flammschutzmitteln	Ersatz von umweltschädlichem Brom

Ob ein Nano-Produkt oder -Verfahren tatsächlich eine Entlastung der Umwelt bewirkt, kann nur beurteilt werden, wenn die Summe der Umweltauswirkungen über den gesamten Lebensweg, d. h. von der Herstellung über Transport und Verwendung bis zur Entsorgung, betrachtet wird. Hierzu werden Ökobilanzen (Lebenszyklus-Analysen) erstellt. Entsprechende Untersuchungen liegen bereits für einige nanotechnologische Anwendungen vor (Tab. 3). Dabei hat sich gezeigt, dass Nanotechnologie nicht automatisch mit Umweltentlastung gleichzusetzen ist. So können Nano-Verfahren in der Ökobilanz auch schlechter abschneiden als herkömmliche Verfahren. Vor allem die Herstellungsphase von Nano-Produkten kann sich wegen des teilweise hohen Energieverbrauchs negativ auf die Ökobilanz auswirken.

Tab. 3: Nanotechnologische Verfahren, für die eine Umweltentlastung nachgewiesen wurde

Anwendungsbereich	Umweltentlastungseffekt	Lit.
Nano-Metalle in Autokatalysatoren	Rohstoffeinsparung, effektivere Abgasreinigung	[28]
Einsatz von Nano-Katalysatoren bei chemischen Syntheseverfahren	Energieeinsparung	[29]
Silizium-Solarzellen mit nanostrukturierter Antireflexbeschichtung	Höhere Lichtausbeute	[30]
Nanotechnologisch optimierte PET-Flasche	Verringerte Entstehung von Treibhausgasen bei Herstellung, Transport und Recycling	[31]
Nanotechnikbasierte Lithium-Ionen-Batterien als Energiespeicher	Verringerung von Treibhausgas-Emissionen	[32]
Nanolacke für Automobile	Geringere Emissionen an flüchtigen organischen Verbindungen	[29]
Organische Leuchtdioden (OLED)	Höhere Energieausbeute, Materialeinsparung	[29]

Bayern hat einen Projektverbund „Umweltverträgliche Anwendungen der Nanotechnologie“ gestartet, dessen Ziel es ist, die Potenziale der Nanotechnologie für den Umweltschutz zu nutzen [33]. Kriterien der Umweltverträglichkeit, insbesondere Aspekte der risikoorientierten Begleitforschung, werden in allen Projektphasen berücksichtigt.

7 Synthetische Nanopartikel in der Umwelt

7.1 Eintragspfade

Nanomaterialien können während Produktion, Transport, Weiterverarbeitung sowie bei Gebrauch oder bei der Entsorgung von Produkten in die Umwelt freigesetzt werden [34]. Durch geeignete technische und organisatorische Maßnahmen kann die Menge des freigesetzten Materials erheblich reduziert werden. Trotzdem kann nicht vollständig verhindert werden, dass sie entweder direkt in Luft, Wasser und Boden gelangen oder bei der Behandlung von Abwasser und Abfall in Kläranlagen (KA), Müllverbrennungsanlagen (MVA) und Deponien freigesetzt werden (Abb. 15).

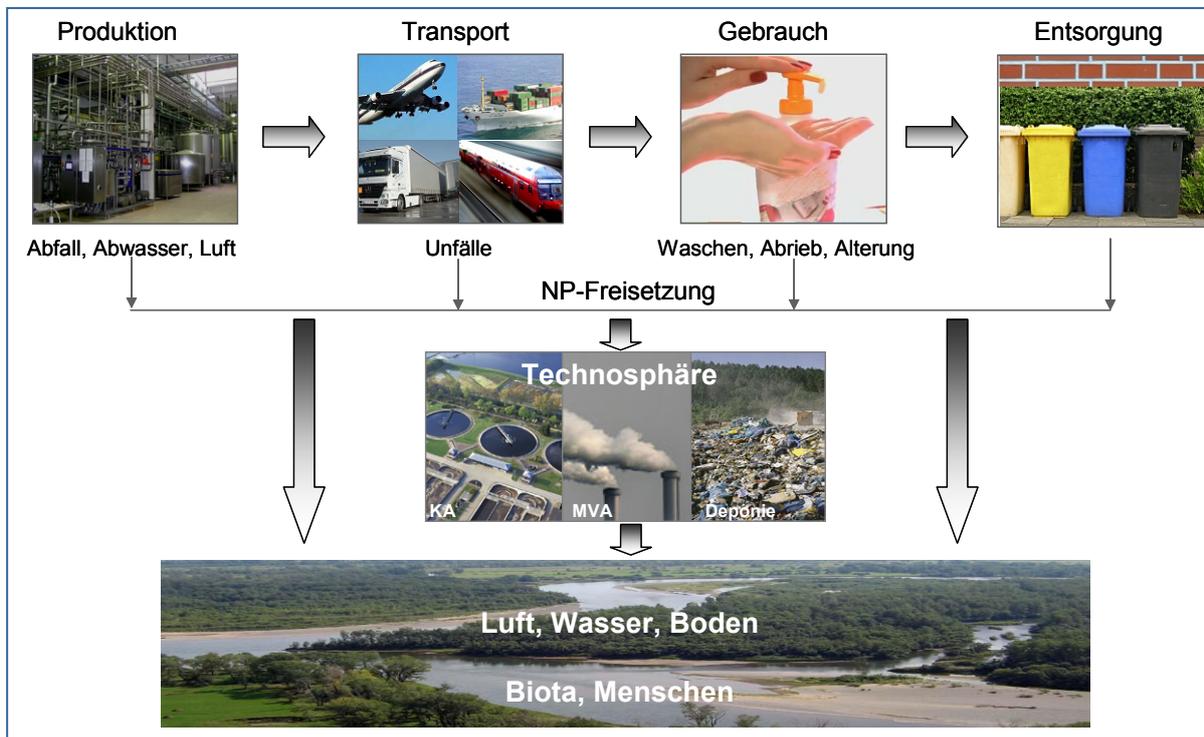


Abb. 15: Eintragswege von Nanopartikeln (NP) in die Umwelt

Zum Eintrag von Nanomaterialien in die Umwelt liegen bislang nur wenige Erkenntnisse vor. Entsprechende Angaben basieren in der Regel auf Modellberechnungen [35]. Nach gegenwärtigem Kenntnisstand sind Abwasser und Abfall als die bedeutsamsten Eintragspfade anzusehen. Nanomaterialien können nicht nur als Einzelpartikel, sondern auch eingebettet in ein Material (Matrix) oder agglomeriert freigesetzt werden [36], [37]. Bislang wird davon ausgegangen, dass Nanomaterialien, die fest in eine Matrix eingebunden sind, kein oder nur ein geringes Umweltrisiko darstellen. Vor allem aus Konsumprodukten können ungebundene Nanopartikel in die Umwelt gelangen. So findet sich beim Waschen imprägnierter Textilien (wie Socken und Sportkleidung) Nanosilber im Abwasser [38]. Durch Abwaschen von Kosmetika und Sonnenschutzcreme werden Nano-Titandioxid und Nano-Zinkoxid freige-

setzt [39]. Silber- und Titandioxid-Nanopartikel werden durch Regen aus Fassadenfarben ausgewaschen [40]. Auch durch Abrieb, Verschleiß und Abgase gelangen Nanopartikel in die Umwelt.

7.2 Mobilität und Verbleib

Synthetische Nanomaterialien verfügen über besondere Eigenschaften, die sie für bestimmte Anwendungen interessant machen. Diese speziellen Eigenschaften (z. B. veränderte Oberflächen, photokatalytische Aktivität) machen es schwierig, das Verhalten und den Verbleib synthetischer Nanopartikel in der Umwelt vorherzusagen. Je nach Partikeleigenschaften ist eine Vielzahl von Reaktionen möglich.

Wesentlich für das Umweltverhalten von Nanopartikeln ist ihre Neigung zur Zusammenlagerung mit anderen (natürlichen oder synthetischen) Partikeln (Abb. 16). Dabei entstehen Partikelverbände (Aggregate oder Agglomerate), die in der Umwelt weniger mobil sind und sich schneller ablagern als einzelne freie Partikel. Die Bildung von Partikelverbänden hängt maßgeblich von der Oberflächenbeschichtung der Partikel ab. Sie kann durch Reaktion mit in der Umwelt vorkommenden organischen Stoffen verändert werden, was sich auf die Bildung von Partikelverbänden auswirken kann. Bedeutsam ist, dass sowohl freie Nanopartikel als auch Partikelverbände mit anderen Chemikalien reagieren können oder diese adsorbieren. Auf diese Weise können Nanopartikel auch als Transportmittel für Schadstoffe dienen (z. B. für Dioxine, Uran, Blei) [41], [42] und diese unter Umständen auch in Lebewesen einschleusen (Abb. 16). Mittels Nanopartikeln können Schadstoffe Grundwasser führende Schichten in bis zu 20 m Tiefe erreichen.

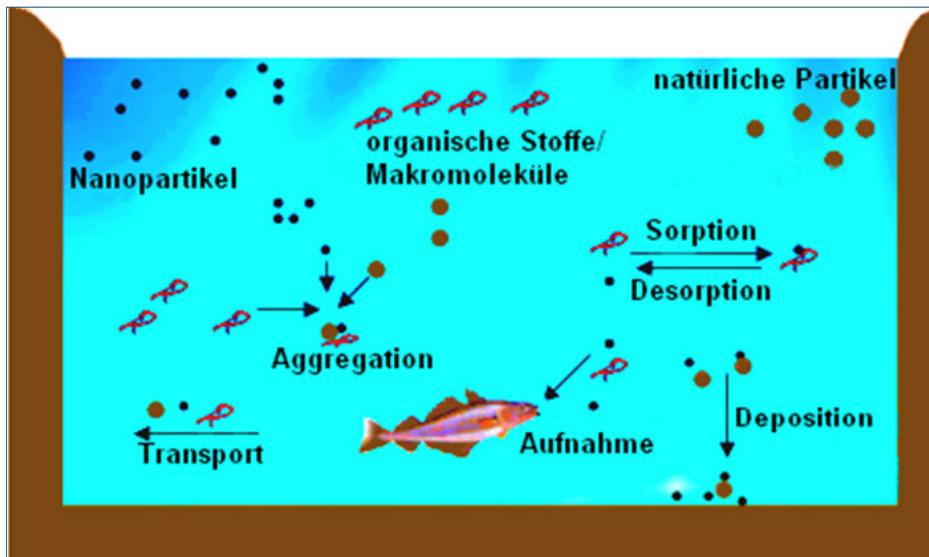


Abb. 16:
Verhalten von Nanopartikeln im Wasser

Erste Untersuchungen über das Verhalten von Nanopartikeln in Kläranlagen zeigen, dass ein erheblicher Anteil der Partikel von ca. 90 bis 95 % im Abwasserschlamm zurückgehalten wird [43], [44]. Bei der landwirtschaftlichen Verwertung von Klärschlamm können diese Nanopartikel auf Ackerböden gelangen. Inwieweit sie sich negativ auf verschiedene aquatische und Bodenorganismen auswirken können, wird noch untersucht.

Im Hinblick auf die von synthetischen Nanomaterialien ausgehenden Risiken für die Umwelt sind vor allem Nanopartikel und Nanoröhren/-fasern von Bedeutung, da diese sich leichter in der Umwelt bewegen und biologische Barrieren überwinden können.

8 Wirkung von Nanopartikeln auf Organismen

8.1 Wirkungsmechanismen von Nanopartikeln

Aufgrund ihrer geringen Größe können Nanopartikel sehr leicht in Zellen eindringen. Anders als Bakterien oder Viren werden sie nicht von Fresszellen abgebaut, sondern können sich frei in der Zelle bewegen. Dabei hängt ein möglicher Einfluss der Nanopartikel von vielen Faktoren ab (Material, Größe, Beschichtung, etc.) und muss deshalb im Einzelfall beurteilt werden. Schäden können auf unterschiedliche Weise entstehen. Zum einen können Nanopartikel Zellbestandteile schädigen oder Stoffwechselprozesse beeinflussen. Zum anderen kann an der Oberfläche von Nanopartikeln eine hochreaktive Form des Sauerstoffs („reaktive Sauerstoffspezies“) entstehen, der Zellstrukturen oder lebenswichtige Biomoleküle wie DNA oder Proteine angreifen kann.

In einem anderen Wirkmechanismus setzen Nanopartikel giftige Ionen frei, die dann auf Zellen einwirken. Ein solcher Mechanismus wird z. B. bei Nano-Silber angenommen (siehe Kapitel 8.2.1.).

Nanopartikel können möglicherweise auch indirekt wirken, indem sie z. B. mit Algenzellen verklumpen und dadurch deren Wachstum hemmen. Bestimmte Nanopartikel fungieren als „trojanische Pferde“: Sie schleusen toxische Ionen in Zellen ein, in die diese Ionen wegen ihrer Ladung normalerweise nicht gelangen können.

8.2 Ökotoxikologische Untersuchungen

Untersuchungen zur Ökotoxizität von Nanopartikeln werfen eine Reihe methodischer Probleme auf. Verschiedene Nanopartikel lösen sich nicht in Wasser. Um diese Partikel in der Testlösung fein zu verteilen (dispargieren), werden Lösungsmittel verwendet, wodurch das Testergebnis beeinflusst werden kann. Auch die Anwesenheit natürlich vorkommender Stoffe (z. B. Huminsäuren) hat einen Einfluss auf die Dispersionsfähigkeit von Nanopartikeln. Für die Wirkung von Nanopartikeln kann es daher von Bedeutung sein, ob die Untersuchungen mit Standard-Testlösungen oder natürlichem Flusswasser durchgeführt werden.

Die ökotoxikologisch am häufigsten untersuchten Nanopartikel sind Nano-Silber, Nano-Titandioxid, Nano-Zinkoxid und Nano-Kohlenstoffverbindungen. Die meisten Daten liegen für Bakterien und Süßwasserorganismen vor, vereinzelt wurden auch Versuche mit Bodenlebewesen durchgeführt. Die Untersuchungszeiträume sind meist kurz, so dass überwiegend akute Wirkungen erfasst wurden. In der Regel wurden dabei Konzentrationen verwendet, die wesentlich höher sind als die Konzentrationen, die in der Umwelt zu erwarten sind. Abb. 17 zeigt einige häufig verwendete Testorganismen.



Abb. 17: In der Ökotoxikologie häufig verwendete Testorganismen

Die Ergebnisse ökotoxikologischer Untersuchungen bilden einen wichtigen Beitrag zur Risikobeurteilung, für die insbesondere noch Expositionsdaten herangezogen werden müssen. So kann davon ausgegangen werden, dass Wirkungen, die im Labor oft erst bei hohen Konzentrationen beobachtet werden, für die Umwelt kein Risiko darstellen, wenn diese Konzentrationen beispielsweise in Wasser, Boden oder Luft gar nicht erreicht werden (siehe Kapitel 9).

8.2.1 Nano-Silber

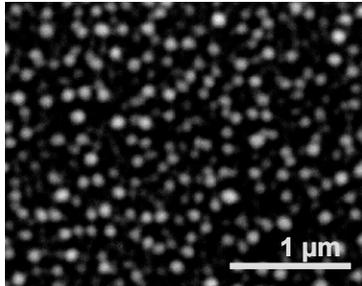


Abb. 18:
Silber-Nanopartikel

Silber-Nanopartikel (Abb. 18) sind in erster Linie wegen ihrer antimikrobiellen Wirkung bedeutsam. Verantwortlich für die biozide Wirkung sind die Silberionen (Ag^+), die bei Kontakt mit Feuchtigkeit von der Partikeloberfläche abgegeben werden [45]. Dieser Effekt ist bei kleineren Partikeln stärker ausgeprägt, da sich mit abnehmender Partikelgröße die Oberfläche vergrößert. Silberionen können die Enzyme der Bakterien zerstören und Zellmembranen und Zellplasma destabilisieren. Silber-Nanopartikel mit 1 bis 10 nm Durchmesser können die Zellmembran der Bakterien durchdringen. Sie verteilen sich in der Zelle [46] und wirken wie ein Depot, aus dem kontinuierlich toxisch wirksame Ionen abgegeben werden [47].

Zur Wirkung von Nano-Silber auf aquatische Organismen liegen derzeit überwiegend akute Tests vor. Bei Zebrafisch-Embryonen waren schon bei äußerst geringen Konzentrationen von 10-20 ng/l Wirkungen zu beobachten. Wirkungen auf Fische, Algen und Wasserflöhe wurden erst bei deutlich höheren Konzentrationen (im Bereich $\mu\text{g/l}$) beobachtet (siehe Anhang A). Bei allen untersuchten Fischen reichte sich Nano-Silber in den Kiemen und Organen an. Die Embryonalentwicklung der Zebrafische wurde durch Nano-Silber beeinflusst. So nahmen die Rate der Fehlbildungen und die Embryosterblichkeit zu. Bei Algen wurden Wirkungen auf Atmung und Chlorophyllproduktion festgestellt. Untersuchungen an aufeinanderfolgenden Generationen von Wasserflöhen (*Daphnia magna*) zeigten eine zunehmende Empfindlichkeit der späteren Generationen gegenüber Nano-Silber.

Für Nano-Silber in Oberflächengewässern wurde aus Modellrechnungen eine Konzentration von ca. 0,7 ng/l abgeschätzt, für den Abfluss von Kläranlagen wurde eine Konzentration von ca. 39 ng/l berechnet [48]. Messungen von Nano-Silber in den Abläufen von neun bayerischen Kläranlagen ergaben Konzentrationen von weniger als 12 ng/l [49]. Diese Konzentrationen liegen um ein Vielfaches niedriger als die Konzentrationen, bei denen für Fische, Wasserflöhe und Algen ökotoxische Effekte gefunden wurden (siehe Anhang A).

Im Boden führte Nano-Silber innerhalb von vier Monaten zu einer Reduktion der mikrobiellen Biomasse um 15-20 %. Regenwürmer meiden mit Nanosilber kontaminierte Böden [50]. Bei starker Akkumulation von Nanosilber wurde eine Hemmung der Regenwurm-Reproduktion beobachtet (siehe Anhang A).

Für Nano-Silber im Klärschlamm wurde aus Modellrechnungen eine Konzentration von ca. 1,9 mg/kg abgeschätzt [48] (zum Risiko für die Umwelt s. Kapitel 9).

8.2.2 Nano-Titandioxid

Nano-Titandioxid ist ein farbloser transparenter Feststoff, unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Durch Absorption von UV-Licht wird Titandioxid photokatalytisch aktiv und kann organische Substanzen und Bakterien zerstören [51]. Für den photokatalytischen Abbau von *E. coli*-Bakterien wurde eine Abtötungsrate von 95 % nachgewiesen [52]. Auch bei mehreren anderen Bakterienarten (z. B. *Bacillus subtilis*, *Streptococcus aureus*) wurden sowohl vollständige Oxidation als auch eine Zellschädigung beobachtet [53]. TiO₂-Nanopartikel, deren Oberflächen mit organischen oder anorganischen Beschichtungen modifiziert werden, sind photokatalytisch stabil [51], d. h. die oben beschriebene photokatalytische Reaktion findet nicht statt.

Fische können Nano-Titandioxid über die Kiemen oder den Verdauungstrakt aufnehmen. Dabei kommt es zu morphologischen Veränderungen und Zerstörungen der Kiemenstruktur (Anhang B). Bei Algen tritt ein Beschattungseffekt auf, wodurch die Photosynthese beeinträchtigt wird. Nano-Titandioxid bildet größere Aggregate, welche die Algenzellen umhüllen und zur Toxizität beitragen. Ähnliche Wirkungen wurden auch bei Phytoplankton beobachtet. Beim Wasserfloh wurden unter Laborbedingungen verzögerte Häutung und Verhaltensänderungen festgestellt.

Die meisten Studien zeigen, dass Titandioxid-Nanopartikel akut wenig toxisch sind. Die im Anhang B aufgeführten Konzentrationen liegen um ein Vielfaches höher als die Konzentrationen, die in der Umwelt erwartet werden. So wurde für Nano-Titandioxid in Oberflächengewässern eine Konzentration von 21 ng/l abgeschätzt, für die Abläufe von Kläranlagen ergab sich ein Wert von ca. 4 µg/l [48] (zum Risiko für die Umwelt s. Kapitel 9).

8.2.3 Nano-Zinkoxid

Zinkoxid (ZnO)-Nanopartikel sind transparente Partikel mit fungiziden und bakteriziden Eigenschaften [54]. Die bakterizide Wirkung beruht auf der Freisetzung von Zink-Ionen von der Partikeloberfläche. Daten zur Wirkung von Zinkoxid-Nanopartikeln auf verschiedene Organismen sind im Anhang C zusammengestellt.

Nano-Zinkoxid und grobkörniges (granuläres) Zinkoxid unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Toxizität kaum [83], [84]. Das deutet darauf hin, dass für die Wirkung in erster Linie nicht die Nanostruktur, sondern die Bildung von Zink-Ionen verantwortlich ist.

Schätzungen der Konzentrationen von Nano-Zinkoxid in Gewässern schwanken zwischen 0,03 µg/l [55] und 76 µg/l [56]. Die hohe Schwankungsbreite ist bedingt durch Unterschiede in den zugrunde gelegten Modellen und Annahmen. In der Regel liegen die geschätzten Konzentrationen jedoch unter den Werten, für die bei Tests schädliche Wirkungen gemessen wurden. Weitere Untersuchungen werden klären müssen, ob Nano-Zinkoxid ein Risiko für Algen darstellt (zum Risiko für die Umwelt s. Kapitel 9).

8.2.4 Nano-Kohlenstoffverbindungen

Die bekanntesten Nano-Kohlenstoffverbindungen sind Kohlenstoff-Nanoröhren (Carbon-Nanotubes, CNT). CNT sind in Wasser sehr schlecht löslich. Es ist daher mit besonderen Schwierigkeiten verbunden, die Wirkung von CNT auf aquatische Organismen zu testen [57]. Bei Wasserflöhen, Zebrafisch-Embryonen und Larven des Krallenfrosches waren CNT nur in höheren Konzentrationen akut toxisch [58], [59]. Bei Regenbogenforellen wurden dosisabhängige krankhafte Veränderungen an den Kiemen beobachtet (Anhang D). Die Algenproduktion wurde bei hohen Konzentrationen von CNT im Wasser gehemmt. Algenzellen und CNT bilden im Wasser Klumpen. Dadurch fangen die Algen weniger Licht auf, wodurch Photosynthese und Wachstum beeinträchtigt werden.

Für CNT in natürlichen Gewässern wurden Konzentrationen von 0,003 ng/l [55] bzw. 0,8 ng/l [60] abgeschätzt, die mehr als tausendfach unterhalb der im Anhang D aufgeführten Wirkkonzentrationen liegen (zum Risiko für die Umwelt s. Kapitel 9).

9 Synthetische Nanopartikel – ein Risiko für die Umwelt?

Um das von einem Stoff ausgehende Risiko für die Umwelt abschätzen zu können, wird nach einem bestimmten Schema vorgegangen, das für Nanopartikel wie für „normale“ Chemikalien gleichermaßen gilt (Abb. 19). Grundsätzlich sind für eine Risikoabschätzung folgende Informationen erforderlich:

- Exposition der Umwelt gegenüber dem Stoff
- Wirkungen des Stoffes in der Umwelt

Bei der Expositionsabschätzung wird ermittelt, welche Mengen eines Stoffes in die Umwelt gelangen und welche Konzentrationen des Stoffes auf Lebewesen oder Ökosysteme einwirken. Diese Konzentrationen werden meist durch Modellrechnungen abgeschätzt, mitunter können sie auch direkt gemessen werden. Als Ergebnis erhält man eine abgeschätzte Konzentration in der Umwelt (*Predicted Environmental Concentration, PEC*), die mit den Ergebnissen von Wirkungsuntersuchungen verglichen wird. Aus Wirkungstests kann eine Konzentration ohne Wirkung abgeleitet werden (*Predicted No Effect Concentration, PNEC*).

Um zu einer Risikoabschätzung zu kommen, werden die Daten zu Exposition und Wirkungen verglichen (Abb. 19). Liegt die Konzentration in der Umwelt (PEC) in einem Bereich, in dem Wirkungen auftreten (PEC ist größer als PNEC, d. h. $PEC/PNEC > 1$), kann ein Risiko für die Umwelt nicht ausgeschlossen werden. Durch geeignete Gegenmaßnahmen kann das Risiko jedoch oft deutlich reduziert werden.

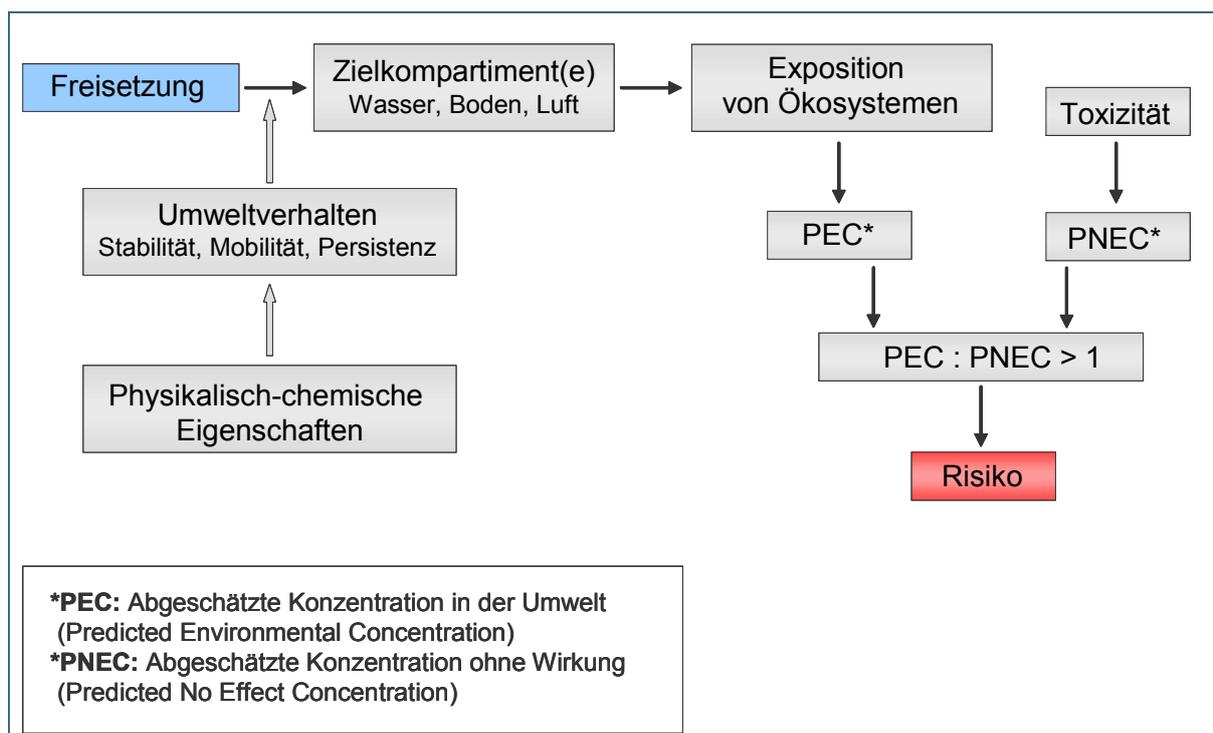


Abb. 19: Risikoabschätzung für Chemikalien in der Umwelt

Das Vorkommen synthetischer Nanopartikel in der Umwelt ist bisher noch wenig untersucht. So ist kaum bekannt, in welchem Ausmaß Nanopartikel während der verschiedenen Phasen ihres Lebenszyklus in die Umwelt gelangen. Angaben zu Konzentrationen in der Umwelt beruhen überwiegend auf Modellrechnungen, die von geschätzten Annahmen ausgehen und somit eine wenig verlässliche Grundlage für Risikoabschätzungen darstellen. Die Messung von Nanopartikeln in den Umweltmedien ist äußerst aufwändig, insbesondere die Unterscheidung von synthetischen und natürlichen Nanopartikeln stellt die Spurenanalytik vor erhebliche Probleme.

Auch die Erkenntnisse zur Ökotoxikologie synthetischer Nanopartikel sind lückenhaft. Faktoren, die das Verhalten und die Wirkung von Nanopartikeln in der Umwelt entscheidend beeinflussen, werden bisher in vielen Testsystemen noch nicht ausreichend berücksichtigt. Langfristig auftretende (chronische) Wirkungen sind bislang kaum untersucht. Zudem können Ergebnisse, die unter vergleichsweise einfachen Laborbedingungen erhalten wurden, nicht ohne Weiteres auf komplexe Ökosysteme übertragen werden.

Modellrechnungen können jedoch Hinweise geben, für welche Umweltbereiche synthetische Nanopartikel möglicherweise ein Risiko darstellen. In einer für die Schweiz durchgeführten Modellrechnung wurden für Oberflächengewässer und Kläranlagenabläufe die PEC/PNEC-Verhältnisse (s. o.) abgeschätzt (Tab. 4). Ein mögliches Risiko (d. h. $PEC/PNEC > 1$) ergab sich lediglich für Nano-Silber in Abläufen von Kläranlagen. Für alle anderen betrachteten Nanopartikel sowie für Nano-Silber in Oberflächengewässern waren keine Risiken erkennbar ($PEC/PNEC \ll 1$).

Nanopartikel	PEC/PNEC*	
	Oberflächengewässer	Kläranlagenablauf
Nano-Titandioxid	0,0002	0,06
Nano-Zinkoxid	0,002	0,09
Nano-Silber	0,05	2,95
Carbon-Nanotubes	< 0,0005	0,003

Tab. 4:
PEC/PNEC-Verhältnisse im aquatischen Bereich [61]

* PEC: abgeschätzte Konzentration in der Umwelt, PNEC: abgeschätzte Konzentration ohne Wirkung

Grundsätzlich ist festzustellen, dass die Wissenslücken im Hinblick auf Umweltexposition und Ökotoxikologie noch groß sind. Das Risiko für die Umwelt kann daher gegenwärtig nicht abschließend beurteilt werden.

10 Zusammenfassung

Die Nanotechnologie basiert auf der Erzeugung und Anwendung von Materialien im Größenbereich von 1 bis 100 Nanometern. Teilchen dieser Größe besitzen besondere Eigenschaften, die die Entwicklung von Produkten mit wesentlich verbesserten oder völlig neuen Funktionalitäten ermöglichen. Wissenschaftler arbeiten seit der 2. Hälfte des letzten Jahrhunderts an dieser neuen Technologie, deren innovatives Potenzial nun immer mehr erschlossen wird. Seit Ende der 90er Jahre werden Entwicklungsmöglichkeiten der Nanotechnologie weltweit zunehmend staatlich gefördert.

Nanotechnologische Produkte finden inzwischen in vielen verschiedenen Bereichen Anwendung. Sie werden in der Energie-, Umwelt-, Informations- und Medizintechnik eingesetzt. In Kunststoffen, Keramik oder Zement sorgen sie für hohe Reißfestigkeit und Elastizität, in Fasern und Textilien für antibakterielle bzw. schmutz- und wasserabweisende Eigenschaften. Mit Hilfe von Nanopartikeln lassen sich kratzfeste hochglänzende Oberflächen erzielen. Nanopartikel eignen sich sehr gut als Trägermolekü-

le, um Wirkstoffe oder Kontrastmittel zu kranken Geweben zu transportieren. Sie werden weit verbreitet als UV-Filter in Kosmetika und Sonnencremes eingesetzt.

Durch verbesserte Energie- und Ressourcennutzung kann Nanotechnologie auch zur Entlastung der Umwelt beitragen. Untersuchungen, die entsprechende Wirkungen belegen, liegen bereits für einige Produkte und Verfahren vor. Beispielsweise können Rohstoffe eingespart werden, wenn durch den Einsatz von Nanomaterialien die Schichtdicke von Beschichtungen reduziert werden kann. Nanoporöse Dämmmaterialien und selbstreinigende Beschichtungen helfen, Energie einzusparen, und Nanomaterialien in Photovoltaik- und Windkraftanlagen steigern deren Wirkungsgrad. In Batterien eingesetzt wird deren Speicherkapazität verbessert und deren Lebensdauer verlängert. Und mit Nano-Eisen können sogar chlorierte Kohlenwasserstoffe aus dem Grundwasser entfernt werden.

Mit der rasanten Expansion der Nanotechnologie könnten aber auch zunehmend synthetische Nanomaterialien in die Umwelt gelangen. Die Betrachtung der daraus möglicherweise resultierenden Umweltrisiken konzentriert sich auf synthetische Nanopartikel, da diese eine hohe Mobilität in der Umwelt besitzen und biologische Barrieren durchdringen können. Nanopartikel können theoretisch in allen Phasen ihres Lebenszyklus in die Umwelt gelangen, als Haupteintragspfade werden Abwasser und Abfall angesehen.

Sowohl das Verhalten in der Umwelt als auch die ökotoxischen Wirkungen synthetischer Nanopartikel hängen von einer Vielzahl physikalisch-chemischer Eigenschaften ab. Oberflächeneigenschaften wie Ladung, Reaktivität und Fläche spielen eine wesentliche Rolle, da sie die Tendenz der Nanopartikel zur Bildung von Partikelverbänden sowie zur Reaktion mit anderen in der Umwelt vorkommenden Stoffen beeinflussen. Wesentlich für die Risikobeurteilung ist auch, ob Nanopartikel frei vorliegen oder in einem Feststoff eingebunden sind.

Die ökotoxischen Wirkungen von Nanopartikeln wurden bisher überwiegend an Süßwasserorganismen untersucht. Meist handelt es sich um Kurzzeitversuche. Erkenntnisse über langfristige Wirkungen liegen bislang kaum vor. Die Aussagekraft der Untersuchungen ist noch stark eingeschränkt, da die Handhabung der Nanomaterialien in den Testsystemen methodische Schwierigkeiten bereitet und Umweltfaktoren, die die Wirkung von Nanopartikeln beeinflussen können, noch nicht ausreichend berücksichtigt werden. Daher ist auch offen, ob und inwieweit die im Labor beobachteten Wirkungen unter den tatsächlichen Umweltbedingungen von Bedeutung sind.

Ob synthetische Nanopartikel ein Risiko für die Umwelt darstellen, ergibt sich aus dem Vergleich der in den Umweltmedien vorkommenden Partikelkonzentrationen (Umweltexposition) mit den ökotoxikologischen Daten. Verlässliche Angaben zur Umweltexposition liegen bisher kaum vor, die Erkenntnisse zur Ökotoxikologie sind noch lückenhaft. Abschließende Aussagen zum Umweltrisiko durch synthetische Nanopartikel sind daher gegenwärtig noch nicht möglich. Weitere Untersuchungen insbesondere zu Verbleib und Verhalten der Nanomaterialien sind erforderlich. Die Entwicklung der Nanotechnologie muss durch Risikoforschung weiterhin begleitet werden.

11 Anhang: Ökotoxikologische Wirkungsdaten

A. Nano-Silber

Wirkung von Nano-Silber auf aquatische Organismen

Organismen	Partikelgröße [nm]	Testdauer	Konzentration	Effekte	Lit.
Zebrafisch - Embryonen	20-30	72 h	10-20 ng/l	Eindringen von NP in Haut und Kreislaufsystem, morphologische Veränderungen	[62]
Zebrafisch-Embryonen	3 10 50 100	120 h	100 µg/l (LC ₅₀) 135 µg/l (LC ₅₀) 147 µg/l (LC ₅₀) 322,5 µg/l (LC ₅₀)	kleinere NP sind stärker toxisch, verursachen morphologische Veränderungen	[63]
Zebrafisch - Embryonen	5-20	72 h	5-100 mg/l	Eindringen von NP in Fruchthülle (Chorion), Gehirn und Blutgefäße, reduzierte Herzfrequenz, Missbildungen	[64] [65]
Zebrafisch	10-20	2-36 d	0,4-4 mg/l	Eindringen in Zellorganellen, Partikelaufnahme über die Kiemen, verringerte Sauerstoffaufnahme	[66] [67]
Zebrafisch	20-30	48 h	7,07 mg/l (LC ₅₀)	unterschiedliche Toxizität in verschiedenen Entwicklungsstadien	[68]
Wasserfloh (D. pulex)	20-30	48 h	0,04 mg/l (LC ₅₀)	Aufnahme von NP mit der Nahrung, hohe Akkumulation, hohe Mortalität	[67]
Wasserfloh (D. magna)	20-50	8 h	2-40 µg/l		[69]
Barsch	80	2 d	63-300 µg/l	Anlagerungen an Kiemen, Leber verringerte Sauerstoffaufnahme (Hypoxie), oxidativer Stress	[70]
Bachforelle	10-35	10 d	10-100 µg/l		[71]
Japanischer Reiskärpfling	< 100	72 d	100-1000 µg/l	Akkumulation in Organen, Wachstumshemmung, Pigmentstörung, Herzfehler, Augendefekte, Schwellungen	[72]
Algen: <i>Pseudo-kirchnerielle subcapitata</i>	20-30	96 h	0,19 mg/l (LC ₅₀)	Oxidativer Stress, Reduktion von Zellwachstum, Photosynthese und Chlorophyll-Produktion	[67] [73] [26]
<i>Caenorhabditis elegans</i>	14-20	24-72 h	0,05-0,5 mg/l		

Wirkung von Nano-Silber auf Bodenorganismen

Organismus	NP-Größe [nm]	Testdauer	Konzentration	Effekte	Lit.
Bodenbakterien	< 100	160 d	320 µg/kg	Reduktion der Biomasse um 15-20 %	[74]
Regenwurm	5-15	56 d	15-200 mg/kg	Akkumulation, ab 6,9 mg/kg werden kontaminierte Böden gemieden	[75]
Regenwurm	< 100		> 727,6 mg/kg	Wirkung auf Wachstum und Fortpflanzung	[76]

LC₅₀: (Letaldosis 50): Die mittlere Konzentration einer Substanz, die bei 50 % der Tiere innerhalb des Untersuchungszeitraums zum Tode führt.

B. Nano-Titandioxid**Wirkung von Nano-Titandioxid auf verschiedene Organismen**

Organismus	Partikelgröße [nm]	Testdauer	Konzentration	Effekte	Lit.
Regenbogenforelle	24	14 d	photokat. stabile NP: 0,1-1 mg/l	physiologische und morphologische Veränderungen in Kiemen und Darm, oxidativer Stress	[77]
Wasserfloh	100-135	21 d	photokat. stabile NP: 0,2-2 mg/l	Ablagerung von NP an der Fischeoberfläche und im Darm, verändertes Schwimm- und Fressverhalten	[78]
Wasserfloh	25-100	72 h	photokat. aktive NP: 1 mg/l (LOEC)	Hemmung der Mobilität	[79]
Algen	25-100	72 h	photokat. aktive NP: 3,1 mg/l (LOEC)	Wachstumshemmung, Ablagerung von NP an der Algenoberfläche	[71]
Phytoplankton	10-100	96 h	photokat. aktive NP: 1-7 mg/l 3 mg/l (LOEC)	Wachstumshemmung	[80]

EC₅₀ (mittlere effektive Konzentration): Die mittlere Konzentration einer Substanz, die bei 50 % der Tiere innerhalb des Untersuchungszeitraums eine Wirkung auslöst.

LOEC: Niedrigste Konzentration, bei der eine Wirkung beobachtet wurde

C. Nano-Zinkoxid

Wirkungen von Nano-Zinkoxid auf verschiedene Organismen

Organismen	Partikelgröße [nm]	Testdauer	Konzentration	Effekte	Lit.
Zebrafisch		96 h	granuläres ZnO: 1,55 mg/L (LC ₅₀) nano-ZnO: 1,79 mg/l (LC ₅₀)	Reduktion von Schlupfraten, Geschwüre der Haut	[81]
Fisch-embryonen	30	96 h	1,8 g/l (LC ₅₀)	morphologische Veränderungen	[82]
Krebs	25-70	24 h	granuläres ZnO: 0,24 mg/l(LC ₅₀) nano-ZnO: 0,18 mg/l (LC ₅₀) ionisches Zn: 0,98 mg/l (LC ₅₀)	Hemmung der Reproduktion	[83]
Wasserfloh	25-70	48 h	granuläres ZnO: 8,8 mg/l(LC ₅₀) nano-ZnO: 3,2 mg/l (LC ₅₀) ionisches Zn: 6,1 mg/l (LC ₅₀)	Hemmung der Reproduktion	
Algen	50-70	72 h	granuläres ZnO: 42 µg/l(EC ₅₀) nano-ZnO: 37 µg/l (EC ₅₀) ionisches Zn: 42 µg/l (EC ₅₀)	Schädliche Effekte	[84] [85]
Fadenwurm	40-100	48 h	2,3 mg/l (LC ₅₀)	Hemmung der Reproduktion	[86] [87]

LC₅₀ (Letaldosis 50): Die mittlere Konzentration einer Substanz, die bei 50 % der Tiere innerhalb des Untersuchungszeitraums zum Tode führt.

EC₅₀ (mittlere effektive Konzentration): Die mittlere Konzentration einer Substanz, die bei 50 % der Tiere innerhalb des Untersuchungszeitraums eine Wirkung auslöst.

D. Nano-Kohlenstoff

Wirkung von Kohlenstoff-Nanoröhren auf verschiedene Organismen

Organismen	Partikelgröße [nm]	Testdauer	Konzentration	Effekte	Lit.
Larven des Krallenfrosches	Ø1-50	12 d	10-500 mg/l	akute Toxizität bei allen Konzentrationen aufgrund Blockierung der Kiemen oder des Verdauungstraktes	[88] [89]
Zebrafisch-Embryonen	Ø1-50	96 h	120 mg/l (LC ₅₀)	Verzögerung des Schlupfes	[90]
Wasserfloh	Ø1-50	96 h	10 mg/l (LC ₅₀)	Mortalität	[91]
Regenbogenforelle	Ø1-50	10 d	0,1-0,5 mg/l	Pathologische Veränderungen an den Kiemen	[92]
Algen	Ø1-50		5,5 mg/l	Wachstumshemmung 75%	[93]

LC₅₀ (Letaldosis 50): Die mittlere Konzentration einer Substanz, die bei 50 % der Tiere innerhalb des Untersuchungszeitraumes zum Tode führt.

EC₅₀ (mittlere effektive Konzentration): Die mittlere Konzentration einer Substanz, die bei 50 % der Tiere innerhalb des Untersuchungszeitraumes eine Wirkung auslöst.

12 Glossar

Additiv

Zusatzstoff (z. B. zur Verbesserung der Produkteigenschaften)

Aerosole

Gemische fester oder flüssiger Partikel mit Luft

Akkumulation

Anreicherung von Stoffen (z. B. in einem Organ oder im Boden)

akute Wirkung

sofort nach Verabreichung auftretende Wirkung

Agglomerate

Zusammenlagerungen von Partikeln, die durch schwache Kräfte zusammengehalten werden.

Aggregate

Zusammenlagerungen von Partikeln, die durch starke Kräfte zusammengehalten werden.

antimikrobiell

gegen Mikroorganismen (z. B. Bakterien und Pilze) wirkend

biozid

Gegen Schadorganismen wirkend

Chlorophyll

Natürlicher Farbstoff, verantwortlich für die grüne Farbe von Pflanzen („Blattgrün“). Chlorophylle sind an der → Photosynthese beteiligt.

CNT

Abkürzung für Carbon-Nanotubes (Kohlenstoff-Nanoröhren)

Deposition

Ablagerung

Desorption

Umkehrung der → Sorption

DNA

Desoxyribonukleinsäure: Substanz, aus der das Erbgut besteht

EC50

Mittlere effektive Konzentration: Konzentration, die bei 50% der Tiere innerhalb des Untersuchungszeitraums eine Wirkung auslöst.

Emission

Freisetzung in die Umwelt (z. B. Emission von Abgasen)

Enzym

Stoff, der biochemische Reaktionen beschleunigen kann. Enzyme sind meist Eiweißmoleküle.

Exposition

Der Zustand, dass ein Objekt einem bestimmten Einfluss ausgesetzt ist, z. B. die Exposition von Menschen, Tieren oder Ökosystemen gegenüber Schadstoffen.

Fullerene

Moleküle aus Kohlenstoff, die in ihrer Form einem Fußball ähneln. Je nach Anzahl der Atome können verschiedene Größen und Oberflächenstrukturen gebildet werden.

Halbleiter

Feststoffe, die abhängig von ihrem Zustand elektrische Leiter oder Nichtleiter sind. Die elektrische Leitfähigkeit ändert sich mit der Temperatur: Halbleiter sind nichtleitend bei sehr niedriger Temperatur, mit steigender Temperatur nimmt die Leitfähigkeit zu.

Huminsäuren

Natürlicherweise in Humusböden, Torf und Braunkohle vorkommende hochmolekulare Stoffe.

Ion

Elektrisch geladenes Atom oder Molekül.

Katalysator

Stoff, der eine chemische Reaktion beschleunigt, indem er die Aktivierungsenergie herabsetzt. Der Katalysator wird bei der Reaktion nicht verbraucht.

Kolloide

Teilchen oder Tröpfchen, die in einem Medium (Feststoff, Gas oder Flüssigkeit) fein verteilt sind.

Kompositionsmaterialien

Allgemeiner Begriff für zusammengesetzte Materialien, auch als Verbundmaterialien bezeichnet. Kompositionsmaterialien können beispielsweise Kunststoffe sein, die durch Zugabe von → Additiven neue, verbesserte Eigenschaften aufweisen.

LC50

Lethal Concentration 50: Die mittlere Konzentration einer Substanz, die bei 50 % der Tiere innerhalb des Untersuchungszeitraums zum Tode führt.

LOEC

Lowest Observed Effect Concentration: Niedrigste Konzentration, bei der eine Wirkung beobachtet wird.

Mortalität

Sterblichkeit

morphologisch

Struktur und Form betreffend

Nanomaßstab

→ nanoskalig

nanoskalig

Material mit Abmessungen im Größenbereich von 1 nm bis 100 nm.

nm

Abkürzung für Nanometer. 1 Nanometer = 0,000 001 Millimeter

Ökobilanz

Systematische Analyse der Umweltauswirkungen von Produkten während des gesamten Lebensweges oder bis zu einem bestimmten Zeitpunkt der Verarbeitung.

Ökotoxikologie

Wissenschaft, die die Wirkungen von Stoffen auf Ökosysteme untersucht.

Oxidativer Stress

Stoffwechsellage, die durch übermäßige Bildung von reaktiven Sauerstoffverbindungen gekennzeichnet ist. Reaktive Sauerstoffverbindungen können körpereigene Moleküle schädigen.

pathologisch

krankhaft

Persistenz

Stabilität eines Stoffes unter Umweltbedingungen. Persistente Stoffe werden in der Umwelt nicht oder nur sehr langsam abgebaut.

Photokatalyse

Fähigkeit eines → Katalysators, im Zusammenspiel mit Licht (Sonnenlicht, UV-Licht) eine bestimmte Reaktion („Photoreaktion“) zu beschleunigen.

Photosynthese

In Pflanzen, Algen und einigen Bakterien ablaufender Prozess, bei dem Lichtenergie in chemische Energie umgewandelt wird. Das Sonnenlicht wird genutzt, um aus Kohlendioxid und Wasser energie-reiche Verbindungen (Zucker) zu bilden.

physiologisch

die physikalischen und biochemischen Vorgänge in Lebewesen betreffend

Radikale

Atome oder Moleküle mit mindestens einem ungepaarten (freien) Elektron (z. B. das Hydroxyl-Radikal .OH). Radikale sind sehr reaktionsfreudig.

Quantenmechanische Effekte

Effekte, die mit der klassischen Physik nicht erklärt werden können. Nach der Quantenmechanik verhalten sich elektromagnetische Wellen unter bestimmten Umständen wie Teilchen und Materie zeigt unter bestimmten Umständen Wellencharakter. Eine weitere Erkenntnis der Quantenmechanik besagt, dass Ort und Geschwindigkeit eines Teilchens nie beide gleichzeitig exakt gemessen werden können.

Sorption

Anreicherung eines Stoffes innerhalb einer Phase oder auf einer Grenzfläche zwischen zwei Phasen, z. B. Anlagerung von Nanopartikeln an Oberflächen.

Spezifische Oberfläche

Die Oberfläche von 1 kg oder 1 m³ eines Materials. Je feinkörniger ein Material vorliegt, umso größer ist die spezifische Oberfläche.

Zellmembran

Häutchenartige, die lebende Zelle umgebende Struktur

Zellorganellen

Abgrenzbare, von Membranen umschlossene Bereiche in einer Zelle, die besondere Funktionen erfüllen („kleine Zellorgane“). So werden die für die Energiegewinnung verantwortlichen Zellbereiche als Mitochondrien bezeichnet.

Zellplasma

der von der → Zellmembran umschlossene Inhalt einer Zelle

13 Literatur

- [1] S. Sepur: *Nanotechnologie: Grundlage und Anwendungen*. Vincentz Verlag, Hannover (2008).
- [2] U. Hartmann: *Nanotechnologie*. Spektrum-Akademischer Verlag, München (2006).
- [3] www.nano-map.de
- [4] R. P Feynman: *There's Plenty of Room at the Bottom*. Engineering and Science, 23 (1960) 22.
- [5] A. Bachmann: *Nanotechnologie. Eine ethische Auslegeordnung*. Bundesamt für Bauten und Logistik BBL Verlag, Bern (2006).
- [6] C. Zheng: *Micro-nanofabrication technologies and applications*. Higher Education Press, Beijing, 2005; Kap. 8: Nanotechnology.
- [7] N. Taniguchi: *Current Status in and Future Trends of Ultraprecision Machining and Ultrafine Materials Processing*. CIRP-Manufacturing Technology, 32(2) (1983) 573.
- [8] U. Hartmann: *Nanostrukturforschung und Nanotechnologie*. Band 1, Grundlagen. Wissenschafts-Verlag, Oldenbourg (2012).
- [9] N. Boeing: *Alles Nano?! Die Technik des 21. Jahrhunderts*. Rowohlt Verlag, Berlin (2004).
- [10] H. Paschen, C. Coenen, T. Fleischer, R. Grünwald, D. Oertel, C. Revermann: *Nanotechnologie. Forschung, Entwicklung, Anwendung*. Springer Verlag, Berlin (2004).
- [11] ISO 2010, <http://www.nano-sicherheit.de/dynasite.cfm?dsmid=10902>.
- [12] *Empfehlung der Kommission vom 18. Oktober 2011 zur Definition von Nanomaterialien*, Amtsblatt der Europäischen Union, 20.10.2011.
- [13] NanoCare-Broschüre: *Gesundheitsrelevante Aspekte synthetischer Nanomaterialien* (2009).
- [14] www.britishmuseum.org/explore/highlights/highlight_objects/pe_mla/t/the_lycurgus_cup.aspx.
- [15] Brit_Mus_13sept10_brooches_etc_044.jpg: Johnbod derivative work: Johnbod (Brit_Mus_13sept10_brooches_etc_044.jpg) [CC-BY-SA-3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0>) undefined GFDL (<http://www.gnu.org/copyleft/fdl.html>)], undefined
- [16] E. Zwierlein-Diehl: *Antike Gemen und ihr Nachleben*. Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York (2007).
- [17] http://www.britishmuseum.org/explore/highlights/highlight_image.aspx?image=k741.jpg&retpage=20945.
- [18] H. Siedentopf, R. Zsigmondy: *Über Sichtbarmachung und Größenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen mit besonderer Anwendung auf Goldrubingläser*, Ann. Phys., 315(1) (1902) 1.
- [19] N. Wiberg, A. F. Hollemann: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York (1985).
- [20] M. Schulenburg: *Nanopartikel - kleine Dinge, große Wirkung*. Bundesministerium für Bildung und Forschung (2008). http://www.bmbf.de/pub/nanopartikel_kleine_dinge_grosse_wirkung.pdf.

- [21] C. Raab, M. Simkó, U. Fiedeler, M. Nentwich, A. Gazsó: *Herstellungsverfahren von Nanopartikeln und Nanomaterialien*. NanoTrust-Dossier Nr. 006, November (2008).
- [22] Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland: *Aus dem Labor auf den Teller; die Nutzung der Nanotechnologie im Lebensmittelsektor*.
http://www.bund.net/fileadmin/bundnet/publikationen/nanotechnologie/20080311_nanotechnologie_lebensmittel_studie.pdf.
- [23] H.-G. Rubahn: *Nanophysik und Nanotechnologie*. 2. Edition, Teubner Verlag, Stuttgart (2004).
- [24] W. Luther: *Nanotechnologie als wirtschaftlicher Wachstumsmarkt. Innovations- und Technikanalyse*. Zukünftige Technologien Nr. 53, Hrsg: Zukünftige Technologien Consulting der VDI Technologiezentrum GmbH, Düsseldorf (2004).
- [25] [N. Malanowaki: *Vorstudie für eine Innovations- und Technikanalyse (ITA) Nanotechnologie*. Zukünftige Technologien Nr. 34, Hrsg: Zukünftige Technologien Consulting der VDI Technologiezentrum GmbH, Düsseldorf (2004).
- [26] J. Y. Roh, S. J. Sim, J. Yi, K. Park, K. H. Chung, D. Y. Ryu: *Ecotoxicity of silver nanoparticles on the soil nematode *Caenorhabditis elegans* using functional ecotoxicogenomics*. Environmental Science & Technology, 43 (2009) 3933.
- [27] S. Greßler, M. Nentwich: *Nano und Umwelt – Teil I: Entlastungspotenziale und Nachhaltigkeits-effekte*. NanoTrust-Dossier Nr. 026. Hrsg: Institut für Technikfolgen-Abschätzung (ITA), Wien (2011).
- [28] S.M. Lloyd, L.B. Lave, H.S. Matthews: *Life Cycle Benefits of Using Nanotechnology to Stabilize Platinum-Group Metal Particles in Automotive Catalysts*. Environmental Science & Technology 39 (5) (2005) 1384.
- [29] M. Steinfeldt, A. von Gleich, U. Petschow, R. Haum, T. Chudoba, S. Haubold: *Nachhaltigkeits-effekte durch Herstellung und Anwendung nanotechnologischer Produkte*. Schriftenreihe des IÖW 177/04, Berlin (2004).
- [30] BINE projektinfo 03/02: *Antireflexglas für solare Anwendungen*. Fachinformationsdienst Karlsruhe, Büro Bonn (2002).
- [31] TA-SWISS: *Schöner, frischer, gesünder – dank Nano-Verpackungen und Nano-Zusatzstoffen? Resultate der TA-SWISS-Studie „Nanotechnologie im Bereich der Lebensmittel“*. Bern (2009).
[http://www.ta-swiss.ch/?redirect=getfile.php&cmd\[getfile\]\[uid\]=569](http://www.ta-swiss.ch/?redirect=getfile.php&cmd[getfile][uid]=569).
- [32] M. Steinfeldt, A. von Gleich, U. Petschow, C. Pade, R.-U. Sprenger: *Entlastungseffekte für die Umwelt durch nanotechnische Verfahren und Produkte*. Umweltbundesamt Texte 33/2010, Dessau-Roßlau (2010).
- [33] <http://www.umwelt-nanotech.de/>
- [34] T. Kuhlbusch, C. Nickel: Emissionen von Nanopartikeln aus ausgewählten Produkten in ihrem Lebenszyklus. Umweltbundesamt, 2010, <http://www.uba.de/uba-info-medien/4028.html>.
- [35] C. O. Hendren et al.: *Estimating production data for five engineered nanomaterials as a basis for exposure assessment*. Environmental Science & Technology, 45 (2011) 2562.

- [36] B. Nowack, T. D. Bucheli: *Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment*. Environmental Pollution, 150 (2007) 5.
- [37] R. F. Domingos, N. Tufenkji, K. J. Wilkinson: *Aggregation of titanium dioxide nanoparticles: role of a fulvic acid*. Environmental Science and Technology, 43(5) (2009) 1282.
- [38] T. M. Benn, P. Westerhoff, *Nanoparticles Silver Released into Water from Commercially Available Sock Fabrics*. Environmental Science & Technology, 42 (11) (2008) 4133.
- [39] BUND: *Kosmetika: faltenfrei dank Nano?*,
http://www.bund.net/themen_und_projekte/nanotechnologie/einsatzbereiche/kosmetika/.
- [40] M. Burkhard, S. Zuleeg, B. Etter, T. Marti, J. Landert, J. Eugster, M. Boller, R. Kägi, B. Sinnet, H. Siegrist: *Nanosilber in Fassadenbeschichtungen. Auswaschung im Vergleich mit Titandioxid und organischen Bioziden*, EMPA-Bericht (2009).
- [41] M. N. Moore, R. I. Willows: *A model for cellular uptake and intracellular behaviour of particulate-bound micropollutants*. Marine Environmental Research, 46(1-5) (1998) 509.
- [42] X. Z. Zhang, H. W. Sun, Z. Y. Zhang, Q. Niu, Y. S. Chen, J. C. Crittenden: *Enhanced bioaccumulation of cadmium in carp in the presence of titanium dioxide Nanoparticles*. Chemosphere, 67(1) (2007) 160.
- [43] L. K. Limbach, P. Wick, P. Manser, R. N. Grass, A. Bruinink, W. J. Stark: *Exposure of engineered nanoparticles to human lung epithelial cells: Influence of chemical composition and catalytic activity on oxidative stress*. Environmental Science and Technology, 41 (11) (2007) 4158.
- [44] M. Burkhardt, S. Zuleeg, R. Kägi, B. Sinnet, J. Eugster, M. Boller, H. Siegrist: *Verhalten von Nanosilber in Kläranlagen und dessen Einfluss auf die Nitrifikationsleistung in Belebtschlamm*. Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung, 22 (5) (2010) 529.
- [45] M. Burkhardt: *Nanopartikel in der Umwelt. Das Beispiel Nanosilber*. Umweltperspektiven, 6 (2010).
- [46] J. R. Morones, J. L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J. B. Kouri, J. T. Ramirez, M. J. Yacaman: *The bacterial effect of silver nanoparticles*. Nanotechnology, 16 (2005) 2346.
- [47] R. Fres, M. Simko: *Nanosilber*. Nano Trust Dossiers Nr. 10 (2010)
- [48] F. Gottschalk, T. Sonderer, R. W. Scholz, B. Nowack: *Possibilities and limitations of modeling environmental exposure to engineered nanomaterials by probabilistic material flow analysis*. Environmental Toxicology and Chemistry, 29 (2010) 1036.
- [49] L. Li, G. Hartmann, M. Döblinger, M. Schuster: *Quantification of nanoscale silver particles removal and release from municipal wastewater treatment plants in Germany*. Environmental Science & Technology (2013).
- [50] W. A. Shoult-Wilson, O. I. Zhurbich, D. H. McNear, O. V. Tsyusko, P. M. Bertsch, J. M. Unine: *Evidence for avoidance of Ag nanoparticles by earthworms (Eisenia fetida)*. Ecotoxicology London, 20 (2011) 385.
- [51] R. Fries, M. Simko: *Nano-Titandioxid: Grundlagen, Herstellung, Anwendung*. Nano-Trust Dossiers, 033 (2012).

- [52] I. H. Cho, I. Y. Moon, M. H. Chung, H. K. Lee, K. D. Zoh: *Disinfection effects on E. coli using TiO₂/UV and solar light system*. Water Science and Technology, Water Supply, 2(1) (2002) 181.
- [53] Y. W. Baek, Y. J. An: *Microbial toxicity of metal oxide nanoparticles (CuO, NiO, ZnO, and Sb₂O₃) to Escherichia coli, Bacillus subtilis, and Streptococcus aureus*, Science of the Total Environment, 409 (2011) 1603.
- [54] SCCNFP (The Scientific Committee on Cosmetic product and Non-Food Products) (2003): *Opinion concerning zinc oxide*. Adopted by the SCCNFP during the 24th plenary meeting of 24-25 June 2003. Brüssel: SCCNFP. SCCNFP/0649/03, final.
- [55] F. Gottschalk, T. Sonderer, R. W. Scholz, B. Nowack: *Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for different regions*. Environmental Science and Technology, 43 (2009) 9216.
- [56] A.B. Boxall, Q. Chaudry, C. Sinclair, A. Jones, R. Aitken, B. Jefferson, C. Watts: *Current and future predicted environmental exposure to engineered nanoparticles*. York: Central Science Laboratory, 2007.
- [57] M. Farré, K. Gajda-Schranz, L. Kantiani, D. Barcelo: *Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 393 (1) (2009) 81.
- [58] J. Cheng, E. Flahaut, S. H. Cheng: *Effect of carbon nanotubes on developing zebrafish (Danio rerio) embryos*. Environmental Toxicology and Chemistry, 26 (4) (2007) 708.
- [59] E. Oberdörster: *Manufactured nanomaterials (Fullerenes, C60) induce oxidative stress in the brain of juvenile largemouth bass*. Environmental Health Perspectives, 112 (10) (2004) 1058.
- [60] N.C. Müller, B. Nowack: *Exposure modelling of engineered nanoparticles in the environment*. Environmental Science & Technology, 42 (2008) 4447.
- [61] F. Gottschalk, E. Kost, B. Nowack: *Engineered nanomaterials (ENM) in waters and soils: a risk quantification based on probabilistic exposure and effect modelling*. Environmental Toxicology & Chemistry, 32 (6) (2013), 1278.
- [62] M. K. Yeo, J. W. Yoon: *Comparison of the effects of nano-silver antibacterial coatings and silver ions on zebrafish embryogenesis*. Molecular & Cellular Toxicology, 5 (2009) 23.
- [63] O. Bar-Ilan, R.M. Albrecht, V. E. Fako, D. Y. Furgeson: *Toxicity assessments of multisized gold and silver nanoparticles in zebrafish embryos*. Small, 5 (2009) 1897.
- [64] P. V. Asharani, Y. L. Wu, Z. Y. Gong, S. Valiyaveetil: *Toxicity of silver nanoparticles in zebrafish models*, Nanotechnology, 19 (25) (2008) 8.
- [65] K. J. Lee, P.D. Nallathamby L. M. Browning, C. J. Osgood, X.H.N. Xu: *In vivo imaging of transport and biocompatibility of single silver nanoparticles in early development of zebrafish embryos*. American Chemical Society (ACS) Nano, (1) (2007) 133.
- [66] M. K. Yeo, S. W. Pak: *Exposing zebrafish to silver nanoparticles during caudal fin regeneration disrupts caudal fin growth and p53 signaling*. Molecular & Cellular Toxicology, 4 (2008) 311.
- [67] R. J. Griffitt, K. Hyndman, N. D. Denslow, D. S. Barber: *Comparison of molecular and histological changes in zebrafish gills exposed to metallic nanoparticles*. Toxicological Sciences, 107 (2009) 404.

- [68] R. J. Griffith, J. Luo, J. Gao, J. C. Bonzongo, D. S. Barber: *Effects of particle composition and species on toxicity of metallic nanomaterials in aquatic organisms*. Environmental Toxicology and Chemistry, 27 (2008) 1972.
- [69] C. M. Zhau, W.X. Wang: *Biokinetic Uptake and efflux of silver nanoparticles in Daphnia magna*. Environmental Science & Technology, 44 (2010) 7699.
- [70] K. Bilberg, H. Malte, T. Wang, E. Baatrup: *Silver nanoparticles and silver nitrate cause respiratory stress in Eurasian perch (Perca fluviatilis)*. Aquatic Toxicology, 96 (2010) 159.
- [71] T. Scown, E. Santos, B. Johnston, B. Gaiser, M. Baalousha, S. Mitov: *Effects of aqueous exposure to silver nanoparticles of different sizes in rainbow trout*. Toxicological Sciences, 115 (2010) 521.
- [72] Y. Wu, Q. Zhou, H. Li, W. Liu, T. Wang, G. Jiang: *Effect of silver nanoparticles on the development and histopathology biomarkers of japanese medake (Oryzias latipes) using the partial-life test*. Aquatic Toxicology, 100 (2) (2010) 160.
- [73] A. J. Miao, K. A. Schwehr, C. Xu, S. J. Zhang, Z. Luo, A. Quigg: *The algal toxicity of silver engineered nanoparticles and detoxification by exopolymeric substances*. Environmental Pollution, 157 (2009) 3034.
- [74] M. Hänsch, C. Emmerling: *Effects of silver nanoparticles on the microbiota and enzyme activity in soil*. J. Plant Nutrition and Soil Science, 173 (2010) 554.
- [75] K. Schlich, T. Klawonn, K. Terytze, K. Hund-Rinke: *Effect of silver nanoparticles and silver nitrate in the earthworm reproduction test*. Environ. Toxicol. Chem., 32 (1) (2013) 181.
- [76] W. A. Shoults-Wilson, B. C. Reinsch, O.V. Tsyusko, P.M. Bertsch, G. V. Lowry, J. M. Unrine: *Nanoparticles in the environment: Role of particle size and soil type in toxicity of silver nanoparticles to earthworms*. Soil Sci Soc Am J., 75 (2011) 365.
- [77] G. Federici, B. Shaw, R. D. Handy: *Toxicity of titanium dioxide nanoparticles to rainbow trout (Oncorhynchus mykiss): gill injury, oxidative stress, and other physiological effects*. Aquat Toxicol, 84(4) (2007) 415.
- [78] M. Bundschuh, F. Seitz, R. R. Rosenfeldt, R. Schulz: *Titanium dioxide nanoparticles increase sensitivity in the next generation of the water flea Daphnia magna* (2012), <http://www.plosone.org/article/info%3Adoi%2F10.1371%2Fjournal.pone.0048956> .
- [79] K. Hund-Rinke, M. Simon: *Ecotoxic effect of photocatalytic active nanoparticles (TiO₂) on algae and daphnids*. Environmental Science and Pollution Research, 13 (4) (2006) 225.
- [80] R. J. Miller, S. Bennett, A. A. Keller, S. Pease, H. S. Lenihan: *TiO₂ nanoparticles are phototoxic to marine phytoplankton*. PLoS One, 7(1) (2012) e30321.
- [81] X. Zhu, L. Zhu, Z. Duan, R. Qi, Y. Li, Y. Lang: *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) (2008) 278.
- [82] M. T. Zhu, W. Y. Feng, B. Wang, T. C. Wang, Y. Q. Gu, M. Wang, Y. Wang, H. Ouyang, Y. L. Zhao, Z. F. Chai: *Comparative study of pulmonary responses to nano- and submicron-sized ferric oxide in rats*. Toxicology, 247 (2–3) (2008) 102.

- [83] M. Heinlaan, A. Ivask, I. Blinova, H. C. Dubourgier, A. Kahru: *Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO, and TiO₂ to bacteria Vibrio fischeri and crustaceans Daphnia magna and Thamnocephalus platyrus*. Chemosphere, 71(1) (2008) 1308.
- [84] N. M. Franklin, N. J. Rogers, S. C. Apte, G. E. Batley, G. E. Gadd, P.S. Casey: *Comparative toxicity of nanoparticulate ZnO, bulk ZnO, and ZnCl₂ to a freshwater microalga (Pseudokirchneriella subcapitata): The importance of particle solubility*. Environmental Science & Technology, 41 (2007) 8484.
- [85] V. Aruoja, H. C. Dubouguier, K. Kasemets, A. Kahru: *Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO, TiO₂ to microalgae Pseudokirchneriella subcapitata*. Science of the total Environment, 407(4) (2009)1461.
- [86] H. Ma, P.M. Bertsch, T.C. Glenn, N.J. Kabengi, P.L. Williams: *Toxicity of manufactured zinc oxide nanoparticles in the nematode Caenorhabditis elegans*. Environ. Toxicol. Chem., 28 (2009) 1324.
- [87] H. Wang, R. L. Wick, B. Xing: *Toxicity of nanoparticulate and bulk ZnO, Al₂O₃ and TiO₂ to the nematode Caenorhabditis elegans*. Environmental Pollution, 157 (4) (2009) 117182.
- [88] [M. Farré, K. Gajda-Schranz, L. Kantiani, D. Barcelo: *Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 393 (1) (2009) 81.
- [89] R. Fries, S. Greßler, M. Simko: *Kohlenstoff-Nanoröhrchen-Risiken und Regulierung*. Nanotrust, 024, 2011.
- [90] J. Cheng, E. Flahaut, S. H. Cheng: *Effect of carbon nanotubes on developing zebrafish (Danio rerio) embryos*. Environmental Toxicology and Chemistry, 26 (4) (2007) 708.
- [91] P. Roberts, A. S. Mount, B. Seda, J. Souther, R. Qiao, S. Lin, P. C. Ke, A. M. Rao, S. J. Klaine: *In vivo biomodification of lipid-coated carbon nanotubes by Daphnia magna*. Environmental Science and Technology, 41 (8) (2007) 3025.
- [92] C. J. Smith, B. J. Shaw, R. D. Handy: *Toxicity of single walled carbon nanotubes to rainbow trout (Oncorhynchus mykiss): Respiratory toxicity, organ pathologies, and other physiological effects*, Aquatic Toxicology, 82 (2) (2007) 94.
- [93] F. Schwab, T.D. Bucheli, L.P. Lukhele, A. Magrez, B. Nowack, L. Sigg, K. Knauer: *Are carbon nanotube effects on green algae caused by shading and agglomeration?* Environmental Science & Technology, DOI: 10.1021/es200506b.

