

# Datenblatt

04.12.15

## Einsatz von Nanomaterialien und nanoskaligen Produkten zur Abwasserbehandlung

### 1. Einleitung

Gesund zu bleiben erfordert Vorsorge. Eine Grundlage hierfür ist eine gesunde Umwelt, die uns nicht mit Krankheitserregern und Schadstoffen belastet – weder über die Luft noch über Lebensmittel. (Trink-)Wasser ist unser Lebensmittel Nummer 1, aber noch viel mehr: Es ist schlechthin die Voraussetzung allen Lebens. Der Zugang zu sauberem (Trink-)Wasser wurde von der UN-Vollversammlung 2010 zum Menschenrecht erklärt. Darüber hinaus heißt es in der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (Richtlinie 2000/60/EG) „Wasser ist keine übliche Handelsware, sondern ein ererbtes Gut, das geschützt, verteidigt und entsprechend behandelt werden muss“.

Die Behandlung von belastetem Wasser vor dem Einleiten in Oberflächengewässer ist eine der global vordringlichsten Herausforderungen der Zukunft. Bestehende Verfahren zur Wasser- und Abwasseraufbereitung können durch geeignete nanotechnische Anwendungen optimiert werden, die zu einer gezielteren Entfernung von Kontaminationen, besseren Energieeffizienz und geringeren Kosten führen können. Experten prognostizieren, dass der Wassersektor neben dem Energiesektor mittel- bis langfristig mit am stärksten von innovativen Anwendungen der Nanotechnik profitieren könnte (Bachmann et al. 2007). Neben dem Nutzen der Verwendung von Nanomaterialien zur Wasserbehandlung ist auch zu berücksichtigen, dass Nanomaterialien unbeabsichtigte Wirkungen auf die Umwelt und die menschliche Gesundheit hervorrufen können. Bei der Verwendung der Nanomaterialien muss beachtet werden, dass die neuartigen Eigenschaften der Nanomaterialien gegebenenfalls auch schädliche Wirkungen auf die Umwelt und den Menschen haben können.

Im Vorfeld der Anwendungen muss sichergestellt werden, dass die Nanomaterialien fest in den entsprechenden Matrices eingebunden sind, damit sie nicht in das aufbereitete Abwasser und in die Gewässer gelangen können (Riegel et al. 2013). Das Verhalten und die Wirkungen der Nanomaterialien, wenn sie über das behandelte Abwasser in die Oberflächengewässer und letztendlich in das Trinkwasser gelangen, ist bisher unzureichend bekannt (siehe 3.2 Potenzielle Auswirkungen auf Umwelt und Gesundheit).

So werden heute z.B. katalytische und adsorptive Behandlungsverfahren mit Hilfe nanoporöser Membranen<sup>1</sup> in der Wasseraufbereitung zur Elimination unerwünschter Geruchs- und Wasserinhaltsstoffe (wie Mikroverunreinigungen, Schadstoffbelastungen) oder zur „Desinfektion“ (Reduktion von Krankheitserregern) eingesetzt. Die meisten nanotechnischen Anwendungsansätze befinden sich heute noch auf der Stufe von Prototypen oder in der Grundlagenforschung. In diesem Entwicklungsstadium sind Aussagen zur Eignung und großtechnischen Umsetzung noch nicht möglich.

## **2. Nanomaterialien<sup>2</sup> und nanotechnische Anwendungen bei der Abwasserbehandlung**

Nanomaterialien haben Eigenschaften, die sich kontinuierlich (z.B. Lösungskinetik, Sorption) oder diskontinuierlich (z. B. Supermagnetismus) mit ihrer Größe ändern. Dadurch wird die Entwicklung neuer High-Tech-Materialien für effiziente Wasserbehandlungsverfahren, wie Filtermembranen, Nanokatalysatoren, funktionalisierte Oberflächen, Beschichtungen und Reagenzien ermöglicht. Der Material- und Energieaufwand zur Behandlung des Wassers kann somit ggf. verringert werden, was langfristig zu einer Minderung der Kosten für die Wasser- und Abwasserbehandlung führen kann.

In der nachfolgenden Tabelle sind für unterschiedliche Anwendungen und Techniken die gebräuchlichen Nanomaterialien und nanostrukturierten Materialien<sup>3</sup> sowie deren Vor- und Nachteile aufgeführt (Qu et al. 2013a und 2013b; Bora und Dutta 2014; Amin et al. 2014; Gehrke et al. 2014). Mögliche nachteilige Wirkungen auf die Umwelt und die Gesundheit des Menschen sind derzeit noch nicht ausreichend und abschließend geklärt (siehe Abschnitt 3). Es ist noch nicht in allen Fällen geklärt, ob und inwieweit die Materialien und Anwendungen kostengünstiger sind und zu einer Umweltentlastung führen, da sie sich noch in der Entwicklung befinden.

---

<sup>1</sup> Nanoporöse Materialien bieten eine große spezifische Oberfläche, an der sich die herauszufilternden Substanzen anlagern können. Zudem besitzen sie eine hohe Reaktivität, welche die Adsorption bzw. ihre katalytische Wirkung erhöht.

<sup>2</sup> Nanomaterialien bestehen aus abgrenzbaren strukturellen Bestandteilen in einer Größenordnung von 1 – 100 Nanometern (1 nm = 10<sup>-9</sup> m) in mindestens einer Dimension (siehe auch die Empfehlung der Kommission vom 18.10.2011 zur Definition von Nanomaterialien (2011/696/EU)). In der Umwelt kommen sowohl natürliche als auch anthropogen eingetragene Nanomaterialien vor. In der Nanotechnik werden technisch erzeugte Nanomaterialien genutzt.

<sup>3</sup> Bei nanostrukturierten Materialien handelt es sich um Materialien mit einer internen Nanostruktur oder einer Nanostruktur an der Oberfläche, bei denen also die Nanostruktur ein integraler Bestandteil eines größeren Objekts ist. Nanostrukturierte Materialien sind beispielsweise nanostrukturierte Pulver oder aus Nanoobjekten zusammengesetzte Nanokomposite (Walz, A., Völker, C. and Klöppel, L. (2014) Nanotechnologie: eine Übersicht. Vorarbeiten zu einer sozial-ökologischen Risikoforschung., ISOE-Materialien Soziale Ökologie, Nr. 39. Frankfurt am Main.

**Tabelle: Aktuelle und potenzielle Anwendungen der Nanotechnik in der Wasser- und Abwasserbehandlung**

Nanomaterialien	Technische Eigenschaften		Anwendung	
	erwünscht	unerwünscht		
Kohlenstoffnanoröhren ggf. modifiziert	<ul style="list-style-type: none"> <li>- sehr gute Sorption,</li> <li>- bakterizid,</li> <li>- wiederverwendbar</li> </ul>	hohe Produktionskosten	<ul style="list-style-type: none"> <li>- schwer abbaubare Schadstoffe (Pharmazeutika, Antibiotika)</li> <li>- Desinfektionultralange Kohlenstoff-nanoröhren mit sehr hoher spezifischer Salzadsorption</li> </ul>	In Entwicklung
Polymere Nanoadsorbentien (Dendrimere)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- bifunktionell Entfernung von Schwermetallen und organischen Verbindungen)(Innenschale adsorbiert organische Stoffe, äußere Zweige adsorbieren Schwermetalle),</li> <li>- wiederverwendbar,</li> <li>- kontrollierte Freisetzung von Nanosilber, bakterizid</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Entfernung von organischen Stoffen und Schwermetallen</li> </ul>	In Entwicklung
Nanostrukturierte Adsorbentien (z. B. Zeolithe)	hohe spezifische Oberfläche		alle Bereiche der Wasserbehandlung	in Anwendung
Nanosilber	bakterizid	nicht wiederverwendbar	Wasserdesinfektion, Verblockungsverhinderungsmittel	in Entwicklung
Nano-TiO <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- hohe chemische Beständigkeit,</li> <li>- sehr lange Lebensdauer</li> <li>- photokatalytische Aktivität</li> </ul>	erfordert UV-Aktivierung langsame Reaktion	Wasserdesinfektion, Verblockungsverhinderungsmittel, Dekontamination von organischen Verbindungen, Desinfektion (z.B. Eisen (II) und Eisen (III)-oxid)	in Entwicklung

Nanomaterialien	Technische Eigenschaften		Anwendung	
	erwünscht	unerwünscht		
Magnetische Nanomaterialien (z.B. Eisen (II) und Eisen (III)-oxid)	leichte Wiedergewinnung durch ein magnetisches Feld	chemische Stabilisierung erforderlich	Entfernung von Schwermetallen (Arsen) und Radionukliden, Filtermedium, Suspensionsreaktoren, Pulver, Pellet Grundwassersanierung	in Anwendung
Nullwertiges Nano-eisen	sehr reaktiv	chemische Stabilisierung erforderlich (Oberflächenmodifikation)	Grundwassersanierung (chlorierte Kohlenwasserstoffe, Perchlorate)	in Anwendung
Filtrationsmembranen <sup>4</sup>	ladungsbasierte Abstoßung vermindert Verblockung, relativ niedriger Druck notwendig, hohe Selektivität		Reduzierung der Härte, der Farbe, des Geruchs, der Schwermetallkonzentration	in Anwendung
Kompositmembranen		beständiges Grundmaterial ist erforderlich, möglicherweise Freisetzung von Nanomaterialien	stark abhängig vom Kompositmaterial z.B. Umkehrosmose, Bionanokompositmembranen	in Entwicklung
Nanoporöse Membranen	homogene Nanoporen, maßgeschneiderte Membranen	geringe Verfügbarkeit (Labormaßstab)	Ultrafiltration	In Anwendung
Nanofasermembranen	hohe Porosität, maßgeschneidert höhere Permeateffizienz	Porenverblockung, Freisetzung von Nanofasern möglich	Filterpatrone, Ultrafiltration, Vorfiltration, Wasserbehandlung, eigenständige Filtervorrichtung	In Anwendung
			Komposit-Nanofasermembranen, Bionanofasermembranen	in Entwicklung

<sup>4</sup> Es handelt sich hierbei um Membranen, deren Eigenschaften zusätzlich durch Nanomaterialien verändert wurden

Nanomaterialien	Technische Eigenschaften		Anwendung	
	erwünscht	unerwünscht		
Aquaporin-basierte Membranen	hohe ionische Selektivität und Durchlässigkeit	mechanische Schwäche	Niederdruck-Wasserentsalzung	<i>in Entwicklung</i>
Nano-Zeolithe	hohe Porosität, Hydrophilie hohe Durchlässigkeit der Dünnschicht Nanokomposit-Membranen		alle Bereiche der Wasserbehandlung	<i>in Anwendung</i>

Im Folgenden werden unterschiedliche mögliche Methoden zur Abwasserbehandlung mit Hilfe von Nanomaterialien bzw. nanotechnischen Verfahren vorgestellt (Qu et al. 2013a und 2013b; Bora and Dutta 2014; Amin et al. 2014; Gehrke et al. 2014). Nanomaterialien werden auch bei der Wasseruntersuchung und der Überwachung der Wasserbehandlung, wie bei der Probenanreicherung und Detektion, verwendet.

### **2.1. Adsorption**

Die Adsorption ist eine Methode zur Entfernung organischer und anorganischer Verunreinigungen aus dem (Ab-)Wasser. Die Adsorption wird durch die Oberflächenstruktur des adsorbierenden Materials sowie durch das Vorhandensein funktioneller Gruppen definiert. Diese Eigenschaften bestimmen die Selektivität und die Adsorptionskinetik. Adsorptionsmittel aus Nanomaterialien und nanostrukturierten Materialien weisen sehr hohe spezifische Oberflächen, ggf. kombiniert mit funktionellen Gruppen, geringe Diffusionsabstände, definierbare Porengrößen und Oberflächenchemie auf. Sie können leicht in bestehende Behandlungsschritte in Suspensionsreaktoren oder Adsorbern integriert werden. Die Adsorptionsmittel müssen nach Beendigung des Behandlungsprozesses vom System abgetrennt werden, was bei Nanomaterialien nicht immer möglich oder mit einem höheren Aufwand verbunden ist. Es wird zwischen Adsorptionsmitteln auf Kohlenstoffbasis, metalloxidischen und polymeren Adsorptionsmitteln unterschieden.

Erste Untersuchungen zeigen, dass sich Kohlenstoffnanoröhren (CNT) für spezielle Anwendungen anbieten, weil sie sich maßgeschneidert modifizieren lassen, so z.B. für die Adsorption von Tetrazyklin (Antibiotikum) (Ji et al. 2009). Sie können auch zur Adsorption von Schwermetallen genutzt werden. CNT sind allerdings keine gute Alternative für den Einsatz von Aktivkohle als Breitbandadsorptionsmittel, da CNT ein vergleichsweise geringes Adsorptionsvermögen gegenüber niedermolekularen polaren Verbindungen haben und sich nur zur gezielten Entfernung einzelner kritischer und persistenter Schadstoffe eignen.

Nanoskalige Metalloxide, wie Eisenoxide ( $\text{Fe}_x\text{O}_y$  z.B.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}(\text{OH})$ ), Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) und Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sind effiziente und kostengünstige Adsorptionsmittel für Radionuklide und Schwermetalle wie Arsen, Blei, Quecksilber, Kupfer, Cadmium, Chrom und Nickel. Die Sorption erfolgt hauptsächlich durch Komplexbildung zwischen gelösten Metallen und dem Sauerstoff der Metalloxide. Die Kapazität des Adsorptionsmittels hängt von seiner spezifischen Oberfläche ab. Durch Änderungen der Oberflächenstruktur, z.B. durch Nanostrukturierung, entstehen größere Oberflächen für die Adsorption. Neben ihrer hohen Adsorptionskapazität sind Eisenoxidnanomaterialien auch magnetisch. Dadurch können diese mit den adsorbierten Stoffen mittels Magnetseparation „vollständig“ aus dem behandelten Wasser entfernt werden. Untersuchungsergebnisse zur Entfernung einer Vielzahl von Schwermetallen waren erfolgversprechend, vor allem die zur Entfernung von Arsen (Bartsch et al. 2005).

Die guten adsorptiven Eigenschaften der Aktivkohle gegenüber organischen und anorganischen Verunreinigungen sind vor allem gegenüber Arsen begrenzt. Durch Imprägnierung von Aktivkohle oder anderen porösen Materialien mit nanoskaligen Metall(hydr)oxiden kann die Adsorptionsfähigkeit gegenüber Arsen und anderen schwer adsorbierbaren Stoffen erhöht werden.

Ein wichtiger Aspekt zur Wirtschaftlichkeit dieser Adsorptionsmittel ist die Möglichkeit der Regenerierbarkeit und damit deren Wiederverwendung und Metallrückgewinnung, die in der Regel über 90 % beträgt (Qu et al. 2013). In einigen Fällen konnten schon über 100 Regenerationszyklen erreicht werden.

Dendrimere<sup>5</sup> sind maßgeschneiderte polymere nanoskalige Adsorptionsmittel. Sie sind in der Lage, sowohl organische als auch metallische Verbindungen zu adsorbieren (u.a. Schwermetalle, Kupfer) (Diallo et al. 2005).

## **2.2. Nanostrukturierte Membranen und Membranprozesse**

Zu nanostrukturierten Membranen gehören vor allem Nanofasermembranen, Kompositmembranen, Biomembranen und spezielle Membranen für die Vorwärtsosmose (Forward-Osmosis<sup>6</sup>).

Nanofasern haben eine hohe spezifische Oberfläche und Porosität und können an durch ihre besonderen Eigenschaften an verschiedene Anwendungen angepasst werden. Kommerziell werden sie bereits für die Luftfiltration eingesetzt, die Anwendung für die Abwasserbehandlung wird noch erforscht.

---

<sup>5</sup> Es sind speziell hergestellte organische Verbindungen, deren Struktur eine Baumform (griechisch Dendron = Baum) hat.

<sup>6</sup> Bei der Vorwärtsosmose werden zwei Flüssigkeiten mit unterschiedlichem osmotischem Druck über eine semipermeable Membran in Kontakt gebracht. Dadurch wird Wasser in die Zelle mit höherem osmotischen Druck transportiert und die gelösten Teile zurückgehalten.

Nanofasern werden durch das sogenannte Elektrosponnen hergestellt. Mit diesem Verfahren können extrem feine Fasern aus verschiedenen Materialien (z.B. Polymere, Keramik, Metalle) (Cloete et al. 2010) hergestellt werden. Außerdem können dabei funktionale Nanomaterialien in die Fasern integriert werden, so dass multifunktionale Medien-/ Membranfilter für spezielle Fragestellungen hergestellt werden können.

Nanofasermembranen haben eine hohe Durchflussrate und können über elektrostatische Effekte Verunreinigungen, Bakterien, Viren und Proteine aus der flüssigen Phase entfernen. Ihr mögliches Einsatzgebiet könnte daher die Vorbehandlung des Wassers- oder Abwassers vor der Ultrafiltration oder Umkehrosmose (Reverse Osmosis<sup>7</sup>) sein. Das kann zu einer Verlängerung der Lebensdauer der Umkehrosmose-Membranen führen. Darüber hinaus kann die Entfernung von Schwermetallen und organischen Schadstoffen bei der Filtration begünstigt werden.

Kompositmembranen (Verbundstoffmembranen) bestehen aus einem Werkstoff, der aus zwei oder mehreren miteinander verbundenen Materialien hergestellt wird. Er besitzt andere Werkstoffeigenschaften als seine einzelnen Komponenten. Für die Eigenschaften der Verbundwerkstoffe sind stoffliche Eigenschaften und die Struktur der Komponenten von Bedeutung. Nanokomposite bestehen aus nanoskaligen Füllstoffen, die in eine Matrix eingebracht sind. Sie weisen häufig eine höhere Leistungsfähigkeit als konventionelle Verbundwerkstoffe auf. Dies wird durch die große Oberfläche der nanoskaligen Füllstoffe erreicht, durch die diese in einer erhöhten Wechselwirkung mit dem Matrixmaterial stehen. Darüber hinaus sind die nanoskaligen Füllstoffe homogen im Matrixmaterial verteilt. Es können beispielsweise hydrophile metalloxidische (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und Zeolith), antimikrobielle (z.B. Ag und CNT) und (photo-) katalytische (bimetallische,  $\text{TiO}_2$ ) Nanomaterialien in die Membranen integriert werden. Die integrierten Nanomaterialien verbessern die Eigenschaften der Membranen wie Wasserdurchlässigkeit, Reduzierung von Verschmutzung (z.B. durch Verhinderung des Aufwuchses von Biofilmen) und Erhöhung der Stabilität.

Viele natürliche Membranen sind aufgrund spezieller porenbildender Proteine, sog. Aquaporine, sehr selektiv und durchlässig. Diese können in handelsübliche Nanofiltrationsmembranen eingebaut werden. Derzeit gibt es keine derartige Membran, die die Betriebsdrücke der Umkehrosmose, die harten Reinigungsbedingungen (hohe Temperatur, saure und alkalische Reinigungsmittel) und die Fouling-basierte Korrosion dauerhaft aushalten können (Gehrke et al. 2014).

Spezielle Membranen werden für die Vorwärtsosmose benötigt. Solche Membranen werden aus unterschiedlichen Materialien hergestellt und mit Nanomaterialien (z.B. Nano-Magnetit, Nano-Kupfer) modifiziert. Die Vorwärtsosmose hat wichtige Vorteile

---

<sup>7</sup> Die Umkehrosmose ist ein Verfahren zur Aufkonzentrierung von gelösten Stoffen in Flüssigkeiten, bei dem über Anlegen eines Druckes der osmotische Prozess über eine Membran umgedreht wird.

gegenüber der druckgetriebenen Umkehrosmose: Sie erfordert keinen hohen Druck, die Membran ist weniger anfällig für Verschmutzung, des Weiteren sinkt der Energieverbrauch.

Konkrete praktische Anwendungen im Bereich Wasser- und Abwasserbehandlung sind nanoskalige Filtersysteme und nanoporöse Membranen. Nanoporöse Membranen werden in der Wasseraufbereitung als Alternative zu herkömmlichen Verfahren wie Flockung oder Sandfiltration zur Entfernung natürlicher organischer Stoffe eingesetzt (Walz et al. 2014).

### ***2.3. Photokatalyse***

Die photokatalytische Oxidation ist ein Verfahren zur Entfernung von Mikroverunreinigungen und mikrobiellen Pathogenen im Abwasser. Für schwer abbaubare Stoffe wird durch die Photokatalyse der Abbau verbessert. Ein Hemmnis für die breite Anwendung ist die langsame Reaktion aufgrund des begrenzten Lichtflusses (Trübung des Wassers). Die aktuelle Forschung konzentriert sich auf die Erhöhung der Effektivität des Verfahrens. Dabei müssen technische Herausforderungen gemeistert werden, wie die Optimierung der Effizienz und Selektivität sowie die Rückgewinnung und Immobilisierung des nanoskaligen  $\text{TiO}_2$ .

$\text{TiO}_2$  ist einer der am häufigsten verwendeten Photokatalysatoren bei der Wasser- / Abwasserbehandlung. Bei dessen Verwendung soll durch Änderung der Partikelgröße und der Form als auch durch Edelmetalldotierung und Oberflächenbehandlung die Effizienz gesteigert werden. Weitere Nanomaterialien wie Wolframtrioxid und Fullerenderivate werden hinsichtlich ihres Einsatzes zur photokatalytischen Wasserbehandlung untersucht (Qu 2013a).

## **3. Umwelt- und Gesundheitsaspekte**

### ***3.1. Umweltentlastungspotenzial***

Detaillierte ökobilanzielle Bewertungen sind zurzeit schwierig durchzuführen, da sich vielversprechende nanotechnische Anwendungen oft noch im Forschungs- und Entwicklungsstadium befinden. Somit liegen derzeit keine abschließenden Studien vor, die Aussagen zum Umweltentlastungspotenzial von Abwasserbehandlungsmaßnahmen mit Hilfe von Nanotechniken zulassen. Zur Feststellung der Auswirkungen eines Produktes auf die Umwelt müsste der gesamte Lebenszyklus (Herstellung Ausgangsmaterial bis zur Entsorgung) betrachtet werden. In diese Betrachtung gehen die Umweltentlastungseffekte als auch Gefährdungen ein. In der Regel fehlt bei der Beschreibung der Umweltvorteile der Ressourcen- und Energieverbrauch bei der Herstellung dieser Produkte (Becker et al. 2009; Gzásó and Haslinger 2014). Wesentliche Aspekte für die Umweltverträglichkeit von Nanomaterialien sind der Rohstoffeinsatz, der Energieverbrauch als auch die Emissionen bei der Herstellung, Anwendung (Möller et al. 2014) und in der End-of-Life-Phase. Für viele Produkte liegen



keine umfassenden Daten zur Beurteilung der Umweltauswirkungen über den Lebenszyklus des Produktes vor (Greßler and Nentwich 2011). (Möller et al. 2014) zeigen in ihrer Untersuchung zu den Auswirkungen ausgewählter nanotechnischer Produkte, dass „Innovationen im Bereich der Nanotechnik grundsätzlich signifikante Einsparungen im Bereich der Rohstoff- und Energieaufwendung haben können“. Für die Herstellung bestimmter Nanomaterialien sind häufig viel Energie, Wasser und umweltproblematische Chemikalien erforderlich. Die Notwendigkeit dieser Lebenszyklusanalysen wird von verschiedenen Autoren unterstrichen (von Gleich et al. 2007; SRU 2011; Kuhlbusch und Nickel 2011; Martens et al. 2010; Möller et al. 2012 und 2014; Mitrano et al. 2015)

### ***3.2. Potenzielle Auswirkungen auf Umwelt und Gesundheit***

Nanotechnische Anwendungen zur Behandlung von (belasteten) Abwässern wecken die Hoffnung, dass sie einen Beitrag zu einer sauberen und gesunden Umwelt leisten können. Neben dem Nutzen der Verwendung von Nanomaterialien zur Wasserbehandlung ist auch zu berücksichtigen, dass neuartige Nanomaterialien in die Umwelt freigesetzt werden und unbeabsichtigte schädliche Wirkungen auf die Umwelt und die menschliche Gesundheit hervorrufen können.

So besteht die Möglichkeit, dass Nanomaterialien, wenn sie nicht ausreichend (auch im Falle einer Betriebsstörung) fixiert oder aus dem Wasser entfernt werden, in den Wasserkreislauf gelangen können. Untersuchungen zur Freisetzung von Nanomaterialien aus den zur Wasseraufbereitung verwendeten Membranen usw. liegen noch nicht vor. So werden zur Trinkwasseraufbereitung Nano-TiO<sub>2</sub>-Schlämme zur Desinfektion zugesetzt, aber wie sie entfernt werden, ist nicht eindeutig bekannt (US-EPA 2010). Der Einsatz von TiO<sub>2</sub>-Schlämmen für die Trinkwasserdesinfektion ist in Deutschland gemäß Trinkwasserverordnung nicht zugelassen. Die Untersuchung der potenziellen Umweltrisiken von zur Abwasserbehandlung eingesetzten Nanomaterialien erfordert ein gutes Verständnis unter anderem von ihrer Mobilität, Persistenz, Bioverfügbarkeit, Bioakkumulierbarkeit und Ökotoxizität. Valide Aussagen zur Mobilität und Verfügbarkeit in Wasser und im Sediment und zur Anreicherung in dort lebenden Organismen sind derzeit schwer zu treffen. Die bestehenden Testmethoden zur Untersuchung dieser im Rahmen einer Umweltrisikobewertung wesentlichen Aspekte sind für Nanomaterialien unzureichend entwickelt und bedürfen einer spezifischen Anpassung (Hunt et al. 2013; Praetorius et al. 2014; Kühnel und Nickel, 2014).

Die Vielzahl der bei der Wasseraufbereitung verwendeten Nanomaterialien lässt derzeit keine allgemeine Aussage zur möglichen Gefährdung von Umweltorganismen zu. Einige der verwendeten Nanomaterialien bergen aber das Potenzial für eine ökotoxische Wirkung, so dass eine genaue Prüfung umweltoffener Anwendungen, wie

die in diesem Datenblatt präsentierten, hinsichtlich ihres potenziellen Umweltrisikos notwendig ist.

Es wurden zahlreiche Studien zu Verhalten und Wirkung von Nanomaterialien in Gewässern durchgeführt, die im Ergebnis zu einem besseren Verständnis der Prozesse, denen Nanomaterialien wie TiO<sub>2</sub>, CNT und Silber-Nanomaterialien in wässrigen Systemen unterliegen, geführt haben.

Nanoskaliges TiO<sub>2</sub> gehört hinsichtlich der ökotoxischen Wirkung zu den am meisten untersuchten Nanomaterialien. Nano-TiO<sub>2</sub> zeigt ökotoxische Wirkung auf Wasserorganismen wie Algen, Flohkrebse und Fische, allerdings zumeist erst bei relativ hohen Expositionskonzentrationen (Menard et al. 2011). Für Fische werden subletale Schädigungen von Leber und Kiemen und Verhaltensänderungen (Schwimmen und Atmung) nach Exposition mit nanoskaligem TiO<sub>2</sub> beschrieben (Federici et al. 2007; Hao et al. 2009). Ausgeprägtere toxische Wirkungen konnten auf aquatische mikrobielle Gemeinschaften festgestellt werden (Battin et al. 2009). TiO<sub>2</sub>, insbesondere nano-TiO<sub>2</sub> mit anataser Kristallstruktur, ist photokatalytisch aktiv. Unter UV-Einstrahlung verstärken sich dadurch die akut toxischen Wirkungen deutlich. Dies wurde z.B. für Phytoplankton, Flohkrebse und Fische gezeigt (Miller et al. 2012; Ma et al. 2012a; Wyrwoll et al. 2014). Erste Hinweise bestehen, dass nanoskaliges TiO<sub>2</sub> über die Nahrungskette weitergegeben werden könnte, wie es bereits am Beispiel von Zooplankton und Fischen untersucht wurde (Zhu et al. 2010). Ebenso zeigt sich, dass nano-TiO<sub>2</sub> bei dauerhafter Exposition negative Auswirkungen auf die Reproduktion und die Gesundheit der nachfolgenden Generationen von Flohkrebse haben kann (Jacobasch et al. 2014).

Schädigende Wirkungen von CNT auf aquatische Organismen sind im Laborversuch bislang u. a. für Mikroorganismen, Algen, Pflanzen, Flohkrebse und Fische beschrieben (z.B. Jackson et al. 2013). Die Studien deuten darauf hin, dass wirbellose Tiere sensibler auf eine Exposition mit CNT reagieren als Wirbeltiere. Das Ausmaß der toxischen Wirkung von CNT hängt von ihrem Aufbau, ihrer Geometrie, der Oberflächenfunktionalisierung und eventuell vorhandenen Verunreinigungen ab. Mechanische Effekte wie die Adsorption von CNT an kleinere Wasserorganismen (Algen, Zooplankton) können zu deren Verklumpung bzw. Beschwerung führen und infolge dessen eine Abschattung oder ein Absinken dieser Organismen auslösen. Dadurch wird das Wachstum dieser Organismen indirekt behindert (Long et al. 2012; Schwab et al. 2011; Zhu et al. 2009). Neben solchen indirekten Wirkungen werden auch direkte Mechanismen der toxischen Wirkung diskutiert. Hierzu zählt die Bildung von Sauerstoffradikalen, die zur Schädigung von Molekülen wie Zellmembranen, DNS (Desoxyribonukleinsäure) und Proteinen und schließlich zum Zelltod führen kann (Jackson et al. 2013).

Der generelle Mechanismus der toxischen und ökotoxischen Wirkung von Silber ist im Allgemeinen gut untersucht und beruht auf der Abgabe von Ionen aus den Silberverbindungen, wenn metallisches Silber unter Kontakt mit Wasser oxidiert (Ratte

1999). Silber (kolloidales und Ionen) ist aufgrund seiner schädigenden Wirkung gegenüber Wasserorganismen als stark wassergefährdend (Wassergefährdungsklasse WGK 3) eingestuft.

Nanoskaliges Silber wirkt ebenso toxisch auf aquatische Organismen wie auf Mikroorganismen, Algen, Plankton und Fische (z.B. zusammengefasst in Bondarenko et al. 2013). Die Freisetzung der Silberionen – und damit die zeitliche Ausprägung des akut- und chronisch toxischen Effekts – werden von der Größe, aber auch der Stabilität des nanoskaligen Silbers beeinflusst. Die Stabilität ist wiederum abhängig von der Form und der Oberflächenbeschaffenheit des Partikels, aber auch von dem umgebenden Medium (Tejamaya et al. 2012; Gondikas et al. 2012; Kennedy et al. 2012; Ma et al. 2012b) und der Beschaffenheit und Stabilität einer Matrix, falls es in einer solchen vorliegt. Falls nanoskaliges Silber biologische Membranen überwindet, können Ionen direkt in der Zelle über einen längeren Zeitraum abgegeben werden (Carlson et al. 2008, Wei et al. 2010). Zusätzliche Effekte auf Grund des partikulären Charakters werden in der Literatur diskutiert (Bilberg et al. 2012; Griffitt et al. 2011; Pham et al. 2012).

Anorganische Nanomaterialien wie CNT oder  $\text{TiO}_2$  gelten als schwer oder nicht abbaubar (für CNT gezeigt u. a. durch Flores-Cervantes et al. 2014). Daher muss von einem langen Verbleib in der Umwelt ausgegangen werden. Einige Studien zeigten, dass unter oxidativen Bedingungen ein enzymatischer Abbau von CNT erfolgen kann. Nicht funktionalisierte CNT sind dabei schwerer degradierbar als CNT mit einer Oberflächenfunktionalisierung (Allen et al. 2008 und 2009, Zhao et al. 2011).

Die starken Sorptionseigenschaften einiger Nanomaterialien, die bei der Abwasserbehandlung genutzt werden könnten, können bei unabsichtlicher Freisetzung auch zur Adsorption von bereits in der aquatischen Umwelt vorhandenen Schadstoffen führen und so deren Mobilität und Bioverfügbarkeit verändern (Farre et al. 2009; Sun et al, 2007; Tan et al. 2012). Auch eine Verringerung der Verfügbarkeit von Nährstoffen durch deren Adsorption an Nanomaterialien ist denkbar (Jackson et al. 2013), was einen Mangelzustand in den Organismen auslösen könnte.

Da Nanomaterialien unter bestimmten Umgebungsbedingungen zu Agglomeration und damit Sedimentation neigen, ist die Betrachtung von Verhalten und Wirkung der in der Abwasserbehandlung eingesetzten Nanomaterialien notwendig. Nur wenige aussagekräftige Studien liegen hierzu vor. So führte die Exposition gegenüber nanoskaligem  $\text{TiO}_2$  zu keinen schädigenden Effekten in Zuckmückenlarven und dem sedimentbewohnenden Glanzwurm, während Nanosilber deutliche toxische Auswirkungen auf diese Organismen hatte (Hund-Rinke und Klawonn 2013; Khan et al. 2015; Schäfers und Weil, 2013).

Im Hinblick auf die menschliche Gesundheit ist eine Exposition über den dermalen und oralen Pfad in Betracht zu ziehen, wenn nach Abwasserbehandlung unter Anwendung von Nanomaterialien solche im behandelten Wasser zurückbleiben und dieses der kommunalen Wasserversorgung zugeführt wird. Nach bisherigem Kenntnisstand ist

davon auszugehen, dass nur ein sehr geringer Anteil der zugeführten Dosis eines Nanomaterials die Darmbarriere überwinden kann. Ungeklärt ist jedoch, inwieweit entzündliche Darmerkrankungen die Aufnahme rate verändern. Auch ist nicht klar, ob die bisher vorliegenden Erkenntnisse zu einzelnen Nanomaterialien auf die Vielfalt von Nanomaterialien übertragbar sind. Es ist anzunehmen, dass u.a. Größe, Morphologie, Agglomeration und die Löslichkeit der jeweiligen Nanomaterialien für deren Aufnahme und Toxizität relevant sind.

Zu einem geringen Anteil wird Oberflächenwasser als Rohwasser für das Trinkwasser genutzt. Erste modellierte Nanomaterialkonzentrationen für Oberflächengewässer liegen derzeit im ng/L- und im unteren µg/L-Bereich vor (Sun et al. 2014). Es ist zu prüfen, ob die Aufbereitungsmaßnahmen von Oberflächenwasser zur Trinkwassernutzung Nanomaterialien effektiv zurückhalten können. Der weitaus größere Teil des Trinkwassers wird aus Grundwasser, Uferfiltrat oder angereichertem Grundwasser gewonnen. Die Verlagerungsprinzipien der unterschiedlichen Nanomaterialien in diese Medien sind bisher auch noch nicht abschließend geklärt. Ein Eintrag ins Rohwasser kann jedoch auf der Basis des aktuellen Stands des Wissens als eher unwahrscheinlich eingestuft werden.

#### **4. Rechtliche Rahmenbedingungen**

Im Rahmen der Europäischen Chemikalienverordnung REACH werden Nanomaterialien zwar grundsätzlich erfasst, aber es bestehen bisher keine spezifischen Anforderungen, die die Besonderheiten von Nanomaterialien hinsichtlich der Datenbasis und Risikobewertung berücksichtigen (Schwirn et al. 2014). Auf europäischer Ebene werden zurzeit verschiedene Anpassungsoptionen diskutiert. Auch die Bundesoberbehörden (BAuA, BfR und UBA) haben ein gemeinsames Konzept hierzu entwickelt und in die Diskussionen eingebracht (UBA et al. 2013).

Die Europäische Wasserrahmenrichtlinie (WRRL), die einen Rahmen für den Schutz der Binnenoberflächengewässer, Übergangsgewässer, Küstengewässer und Grundwasser festlegt, bezieht sich bei der Bewertung prioritärer und flussgebietsrelevanter Schadstoffe auf REACH und andere Stoffregulationen. Stoffe – so auch aus Nanomaterialien herausgelöste – sind für eine Regelung unter der WRRL relevant, wenn ihre Konzentrationen im Gewässer Wirkwerte (PNEC<sup>8</sup>) überschreiten. In solchen Fällen erfolgt eine tiefere Prüfung, die zur Festlegung einer Umweltqualitätsnorm (UQN) gemäß WRRL, Anhang V, 1.4.6 führen kann.

In der Abwasserverordnung, der Grundwasserverordnung und der Trinkwasserverordnung sind derzeit keine Regelungen zu Nanomaterialien enthalten. Für eine Anpassung der Verordnungen an Nanomaterialien ist es notwendig, Nanomaterialien qualitativ und quantitativ nachzuweisen, um die Einhaltung eines ggf.

---

<sup>8</sup> predicted no effect concentration

einzuführenden Grenzwertes überwachen zu können. Routinierte Methoden zum analytischen Nachweis von Nanomaterialien in komplexen Proben liegen derzeit aber nicht vor.

## **5. Forschungs- und Entwicklungsbedarf**

Hinsichtlich eines sicheren und nachhaltigen Einsatzes von Nanomaterialien zur Wasserbehandlung besteht vielfältiger Forschungs- und Entwicklungsbedarf. Zu den prioritären Aufgaben gehören:

- Zuverlässige physikochemische Charakterisierung der verwendeten Nanomaterialien,
- Überprüfung der Freisetzung von Nanomaterialien bei Anwendung der verschiedenen Abwasserbehandlungstechniken; hierzu Entwicklung einheitlicher, praktikabler und qualitätsgesicherter analytischer Methoden,
- Entwicklung bzw. Anpassung von standardisierten Testmethoden zur adäquaten, qualitätsgesicherten Untersuchung des Verhaltens und der Wirkung der eingesetzten Nanomaterialien in der Umwelt und im Menschen,
- Durchführung von Lebenszyklusanalysen für die Anwendung der Nanotechnik bei der Abwasserbehandlung (unter realistischen Bedingungen) und Vergleich mit konventionellen Techniken,
- Praxisüberführung geeigneter Techniken.

## **6. Fazit**

Die Abwasserbehandlung mit Nanomaterialien kann ggf. zu einer besseren Qualität des Wassers aus Abwasserbehandlungsanlagen beitragen. Jedoch befinden sich die meisten Anwendungen noch in der Entwicklung. Neben dem Nutzen der Verwendung von Nanomaterialien zur Wasser- und Abwasserbehandlung ist zu berücksichtigen, dass Nanomaterialien unbeabsichtigte Wirkungen auf die Umwelt und die menschliche Gesundheit hervorrufen könnten. Sowohl ihr Verhalten und ihre Wirkung in der Umwelt und auf den Menschen, als auch eine mögliche Anreicherung in der Umwelt und im Organismus werden derzeit vielfach untersucht und können bis jetzt nicht abschließend bewertet werden. Im Vorfeld der Nutzung von Nanomaterialien für die Behandlung von Abwasser muss auch sichergestellt werden, dass die Nanomaterialien möglichst fest in den entsprechenden Matrices eingebunden sind und somit nicht in das aufbereitete Abwasser und damit in die Gewässer gelangen können. Eine Abwägung des Einsatzes der Nanomaterialien ist unter Berücksichtigung der ökologischen Folgen für die Umwelt notwendig. Die technische Weiterentwicklung sollte immer mit einer Risikobewertung und Erstellung einer ökobilanziellen Betrachtung einhergehen.

## 7. Literatur und Quellen

**Allen, B.L., Kichambare, P.D., Gou, P., Vlasova, I., Kapralov, A.A., Konduru, N., Kagan, V.E., Star, A. (2008):** *Biodegradation of single-walled carbon nanotubes through enzymatic catalysis.* Nano Lett 8(11), pp. 3899-3903.

**Allen, B.L., Kotchey, G.P., Chen, Y., Yanamala, N.V., Klein-Seetharaman, J., Kagan, V.E., Star, A. (2009):** *Mechanistic investigations of horseradish peroxidase-catalyzed degradation of single-walled carbon nanotubes.* J Am Chem Soc 131(47), pp. 17194-17205.

**Amin, M.T., Alazba, A.A., Manzoor, U. (2014):** *A Review of removal of pollutants from water/wastewater using different types of nanomaterials.* Advances in Materials Science and Engineering Volume.

**Bachmann, G., Grimm, V., Hoffknecht, A., Luther, W., Ploetz, C., Reuscher, G., Teichert, O., Zweck, A. (2007):** *Nanotechnologien für den Umweltschutz, Zukünftige Technologien* Nr. 71, VDI Technologiezentrum GmbH Düsseldorf.

**Bartsch, S., Kölling, M., Schmidt, H. (2005):** *Sorption von Arsen an paramagnetischen Kompositpartikeln.* Tagungsband Arsen 2005, Leipzig.

**Battin, T.J., Kammer, F., Weihartner, A., Ottofuelling, S., Hofmann, T. (2009):** *Nanostructured TiO<sub>2</sub>: Transport Behavior and Effects on Aquatic Microbial Communities under Environmental Conditions.* Environmental Science & Technology 43, 8098-8104.

**Becker, H., Dubbert, W., Schwirn, K., Völker, D. (2009):** *Nanotechnik für Mensch und Umwelt : Chancen fördern und Risiken mindern.* Hintergrundpapier, Umweltbundesamt Dessau-Roßlau. [www.umweltbundesamt.de/publikationen/nanotechnik-fuer-mensch-umwelt](http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/nanotechnik-fuer-mensch-umwelt)

**Bilberg, K., Hovgaard, M.B., Besenbacher, F., Baatrup, E. (2012):** *In vivo toxicity of silver ions in zebrafish (denio rerio).* Journal of Toxicology, doi:10.1155/2012/293784

**Bondarenko, O., Juganson, K., Ivask, A., Kasemets, K., Mortimer, M., Kahru, A. (2013):** *Toxicity of Ag, CuO and ZnO nanoparticles to selected environmentally relevant test organisms and mammalian cells in vitro: a critical review.* Archives of toxicology 87, 1181-1200.

**Bora, T. and Dutta, J. (2014):** *Applications of Nanotechnology in Wastewater Treatment—A Review.* Journal of Nanoscience and Nanotechnology 14(1), 613-626.

**Carlson, C., Hussain, S.M., Schrand, A.M., Braydich-Stolle, L.K., Hess K.L., Jones, R.L., Schlager, J.J. (2008):** *Unique cellular interaction of silver nanoparticles: size-dependent generation of reactive oxygen species.* The journal of physical chemistry. B 112, 13608-13619.

**Cloete, T.E., Kwaadsteniet, M.d., Botes, M. (eds)(2010):** *Nanotechnology in Water Treatment Applications.* Caister Academic Press, Norfolk.

- Diallo,M.S., Christie,S., Swaminathan,P., Johnson,J.H., Goddard,W.A. (2005):** *Dendrimer Enhanced Ultrafiltration. 1. Recovery of Cu(II) from Aqueous Solutions Using PAMAM Dendrimers with Ethylene Diamine Core and Terminal NH<sub>2</sub>Groups.* Environmental Science & Technology 39(5), 1366-1377.
- Farre,M., Gajda-Schranz,K., Kantiani,L., Barcelo,D. (2009):** *Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment.* Analytical and bioanalytical chemistry 393, 81-95.
- Federici,G., Shaw,B.J., Handy,R.D. (2007):** *Toxicity of titanium dioxide nanoparticles to rainbow trout (Oncorhynchus mykiss): gill injury, oxidative stress, and other physiological effects.* Aquat Toxicol 84, 415-430.
- Flores-Cervantes,D.X., Maes,H.M., Schaffer,A., Hollender,J., Kohler,H.P. (2014):** *Slow biotransformation of carbon nanotubes by horseradish peroxidase.* Environmental Science & Technology 48(9): pp. 4826-4834.
- Gazsó,A. and Haslinger,J. (Hrsg.)(2014):** *Nano Risiko Governance - Der gesellschaftliche Umgang mit Nanotechnologien.* Springer Verlag, ISBN-10: 3709114047
- Gehrke,I., Geiser,A., Somborn-Schulz,A. (2014):** *Innovations in nanotechnology for water treatment.* Nanotechnology, Science and Applications 7, 17.
- Gleich von,A., Petschow,U., Steinfeldt,M. (2007):** *Nachhaltigkeitspotenziale und Risiken von Nanotechnologien – Erkenntnisse und Ansätze zur Gestaltung.* In: Andre Gazsó/Sabine Greßler/Fritz Schiemer (Hg.): Nano. Chancen und Risiken aktueller Technologien. Wien/New York: Springer.
- Gondikas,A.P., Morris,A., Reinsch,B.C., Marinakos,S.M., Lowry,G.V., Hsu-Kim,H. (2012):** *Cysteine-Induced Modifications of Zero-valent Silver Nanomaterials: Implications for Particle Surface Chemistry, Aggregation, Dissolution, and Silver Speciation.* Enviro.Sci.Techn. 46, 7037-7045
- Greßler,S. und Nentwich,M.N. (2011):** *Nano und Umwelt, Teil I: Entlastungspotenziale und Nachhaltigkeitseffekte.* Nano trust dossiers Nr. 26, November 2011, Institut für Technikfolgen-Abschätzung (ITA) der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, Wien. <http://hw.oeaw.ac.at/?arp=0x0029f3d1>
- Griffitt,R.J., Brown-Peterson,N.J., Savin,D.A., Manning,C.S., Boube,I., Ryan,R.A., Brouwer,M. (2012):** *Effects of chronic nanoparticulate silver exposure to adult and juvenile sheepshead minnows (Cyprinodon variegatus).* Environ Toxicol Chem. (1):160-167.
- Hao,L., Wang,Z., Xing,B. (2009):** *Effect of sub-acute exposure to TiO<sub>2</sub> nanoparticles on oxidative stress and histopathological changes in Juvenile Carp (Cyprinus carpio).* Journal of environmental sciences 21, 1459-1466.

**Hund-Rinke,K. und Klawonn,T. (2013):** *Investigation of widely used nanomaterials (TiO<sub>2</sub>, Ag) and gold nanoparticles in standardized ecotoxicological tests.* TEXTE 29/2013, Umweltbundesamt Dessau-Roßlau.

[www.umweltbundesamt.de/publikationen/investigation-of-widely-used-nanomaterials-tio2-ag](http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/investigation-of-widely-used-nanomaterials-tio2-ag)

**Hunt,G., Lynch,I., Cassee,F., Handy,R.D., Fernandes,T.F., Berges,M., Kuhlbusch,T.A.J., Dusinska,M., Riediker,M. (2013):** *Towards a Consensus View on Understanding Nanomaterials Hazards and Managing Exposure: Knowledge Gaps and Recommendations.* *Materials* 2013, 6, 1090-1117.

**Jacobasch,C., Volker,C., Giebner,S., Volker,J., Alsenz,H., Potouridis,T., Heidenreich,H., Kayser,G., Oehlmann,J., Oetken,M. (2014):** *Long-term effects of nanoscaled titanium dioxide on the cladoceran Daphnia magna over six generations.* *Environ Pollut* 186, 180-186.

**Jackson,P., Jacobsen,N.R., Baun,A., Birkedal,R., Kuhnel,D., Jensen,K.A., Vogel,U., Wallin,H. (2013):** *Bioaccumulation and ecotoxicity of carbon nanotubes.* *Chemistry Central Journal* 7(1), pp. 154.

**Ji,L.L., Chen,W., Duan,L., Zhu,D.Q. (2009):** *Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: a comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents.* *Environmental Science and Technology* 43(7), pp. 2322-2327.

**Kennedy,A.J., Chappell,M.A., Bednar,A.J.,Ryan,A.C., Laird,J.G., Stanley,J.K., Steevens,J.A. (2012):** *Impact of Organic Carbon on the Stability and Toxicity of Fresh and Stored Silver Nanoparticles.* *Enviro.Sci.Techn.* 46, 10772-10780

**Khan,F.R., Paul,K.B., Dybowska,A.D., Valsami-Jones,E., Lead,J.R., Stone,V., Fernandes,T.F. (2015):** *Accumulation Dynamics and Acute Toxicity of Silver Nanoparticles to Daphnia magna and Lumbriculus variegatus: Implications for Metal Modeling Approaches.* *Environ Sci Technol* 49, 4389-4397.

**Kühnel,D., Nickel,C. (2014):** *The OECD expert meeting on ecotoxicology and environmental fate – Towards the development of improved OECD guidelines for the testing of nanomaterials.* *Science of the Total Environment* 472, 347-353.

**Kuhlbusch,T. und Nickel,C. (2010):** *Emission von Nanopartikeln aus ausgewählten Produkten in ihrem Lebenszyklus,* TEXTE 52/2010, Umweltbundesamt Dessau-Roßlau.  
[www.umweltbundesamt.de/publikationen/emission-von-nanopartikeln-aus-ausgewaehlten](http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/emission-von-nanopartikeln-aus-ausgewaehlten)

**Long,Z., Ji,J., Yang,K., Lin,D. ,Wu,F. (2012):** *Systematic and quantitative investigation of the mechanism of carbon nanotubes' toxicity toward algae.* *Environmental Science & Technology* 46(15), pp. 8458-8466.

**Ma,H., Bennan,A., Diamond,S. (2012a):** *Phototoxicity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles under solar radiation to two aquatic species: Daphnia magna and Japanese medaka.* *Environ Toxicol Chem* 31, 1621-1629.



**Ma,R., Levard,C., Marinakos,S.M., Cheng,Y., Liu,J., Michel,F.M., Brown,G.E., Lowry,G.V. (2012b):** *Size-controlled dissolution of organic-coated silver nanoparticles.* Environ Sci Technol 46, 752-759.

**Martens,S., Eggers,B., Evertz,T. (2010):** *Untersuchung des Einsatzes von Nanomaterialien im Umweltschutz.* TEXTE 34/2010 Umweltbundesamt Dessau-Roßlau. [www.umweltbundesamt.de/publikationen/untersuchung-des-einsatzes-von-nanomaterialien-im](http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/untersuchung-des-einsatzes-von-nanomaterialien-im)

**Menard,A., Drobne,D., Jemec,A. (2011):** *Ecotoxicity of nanosized TiO<sub>2</sub>. Review of in vivo data.* Environmental pollution 159, 677-684.

**Miller,R.J., Bennett,S., Keller,A.A., Pease,S., Lenihan,H.S. (2012):** *TiO<sub>2</sub> nanoparticles are phototoxic to marine phytoplankton.* PloS one 7, e30321.

**Mitrano,D.M., Motellier,S., Clavaguera,S., Nowack,B. (2015):** *Review of nanomaterial aging and transformations through the life cycle of nano-enhanced products.* Environ Int 77C, 132-147.

**Möller,M., Groß,R., Moch,K. Prakash,S., Pistner,C., Küppers,P., Spieth-Achnich,A., Hermann,A. (2012):** *Analyse und strategisches Management der Nachhaltigkeitspotenziale von Nanoprodukten : NachhaltigkeitsCheck von Nanoprodukten.* TEXTE 15/2012, Umweltbundesamt Dessau-Roßlau. [www.umweltbundesamt.de/publikationen/analyse-strategisches-management](http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/analyse-strategisches-management)

**Möller,M., Diesner,M.-O., Manhart,A., Küppers,P., Spieth-Achnich,A., Pistner,C. (2014):** *Untersuchung der Auswirkungen ausgewählter nanotechnischer Produkte auf den Rohstoff- und Energiebedarf,* TEXTE 21/2014, Umweltbundesamt Dessau-Roßlau. [www.umweltbundesamt.de/publikationen/untersuchung-der-auswirkungen-ausgewaehlter](http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/untersuchung-der-auswirkungen-ausgewaehlter)

NanoUmwelt: <http://www.nanopartikel.info/projekte/laufende-projekte/nanoumwelt>

**Pham,C.H., Yi,J., Gu,M.B. (2012):** *Biomarker generesponseinmaleMedaka(Oryzias latipes) chronically exposedtosilvernanoparticle.* Ecotoxicology and Environmental Safety 78, 239-245

**Praetorius,A., Tufenkji,N., Goss,K.-U., Scheringer,M., von der Kammer,F., Elimelech,M. (2014):** *The road to nowhere: equilibrium partition coefficients for nanoparticles.* Environmental Science: Nano. 1, 317-323.

**Qu,X., Alvarez,P.J.J., Li, Q. (2013a):** *Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment.* Water research 47(12), 3931-3946.

**Qu,X., Brame,J., Li,Q., Alvarez,P.J.J. (2013b):** *Nanotechnology for a safe and sustainable water supply: Enabling integrated water treatment and reuse.* Accounts of Chemical Research 46(3), 834-843.

**Ratte,H.T. (1999):** *Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: A review.* Environmental Toxicology and Chemistry 18, 89-108.

**Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (Wasserrahmenrichtlinie)** ABl. EG Nr. L 327/1, 22.12.2000

**Riegel, R., Tröster, M., Baldauf, G. and Lipp, P. (2013): Nanotechnologie und die Trinkwasserversorgung.** *energie/wasser-praxis* 5, 46.

**Schäfers, C. und Weil, M. (2013): Investigation of two widely used nanomaterials (TiO<sub>2</sub>, Ag) for ecotoxicological long-term effects, Adaption of test guidelines.** TEXTE 06/2013, Umweltbundesamt Dessau-Roßlau.

[www.umweltbundesamt.de/publikationen/investigation-of-two-widely-used-nanomaterials-tio2](http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/investigation-of-two-widely-used-nanomaterials-tio2)

**Schwab, F., Bucheli, T.D., Lukhele, L.P., Magrez, A., Nowack, B., Sigg, L., Knauer, K. (2011): Are carbon nanotube effects on green algae caused by shading and agglomeration?** *Environmental Science & Technology* 45(14), pp. 6136-6144.

**Schwirn, K., Tietjen, L., Beer, I. (2014): Why are nanomaterials different and how can they be appropriately regulated under REACH?** *Environmental Sciences Europe*. 26, 4.

**SRU (2011): Vorsorgestrategien für Nanomaterialien.** Sondergutachten Juni 2011, E. Schmidt, Berlin.

**Sun, H., Zhang, X., Niu, Q., Chen, Y., Crittenden, J.C. (2007): Enhanced Accumulation of Arsenate in Carp in the Presence of Titanium Dioxide Nanoparticles.** *Water Air Soil Pollut* 178, 245-254

**Sun, T.Y., Gottschalk, F., Hungerbühler, K., Nowack, B. (2014): Comprehensive probabilistic modelling of environmental emissions of engineered nanomaterials.** *Environ Pollut* 185, 69-76.

**Tan, C., Fan, W.-H., Wang, W.-X. (2012): Role of titanium dioxide nanoparticles in the elevated uptake and retention of cadmium and zinc in daphnia magna.** *Environmental Science & Technology* 46, 469-476

**Tejamaya, M., Römer, I., Merrifield, R.C., Lead, J.R. (2012): Stability of Citrate, PVP, and PEG Coated Silver Nanoparticles in Ecotoxicology Media.** *Enviro.Sci.Techn.* 46, 7011-7017

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

[www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/4327.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/4327.pdf)

**US-EPA (2010): Nanomaterial Case Studies: Nanoscale Titanium Dioxide in Water Treatment and in Topical Sunscreen (EPA/600/R-09/057F).**

**Walz, A., Völker, C., Klöppel, L. (2014): Nanotechnologie: eine Übersicht. Vorarbeiten zu einer sozial-ökologischen Risikoforschung., ISOE-Materialien Soziale Ökologie, Nr. 39.** Frankfurt am Main.

**Wei,L., Tang,J., Zhang,Z., Chen,Y., Zhou,G., Xi,T. (2010):** *Investigation of the cytotoxicity mechanism of silver nanoparticles in vitro.* Biomedical materials 5, 044103.

**Wyrwoll,A., Maes,H. M., Meister-Werner,A., Petto,R., Hollert,H. Schäffer,A. (2014):** *Environmental hazard of selected TiO<sub>2</sub> nanomaterials under consideration of relevant exposure scenarios.* TEXTE 72/2014, Umweltbundesamt Dessau-Roßlau : [www.umweltbundesamt.de/publikationen/environmental-hazard-of-selected-tio2-nanomaterials](http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/environmental-hazard-of-selected-tio2-nanomaterials)

**Zhao,Y., Allen,B.L., Star,A. (2011):** *Enzymatic degradation of multiwalled carbon nanotubes.* Journal of Physical Chemistry A 115(34), pp. 9536-9544.

**Zhu,X., Zhu,L., Chen,Y., Tian,S. (2009):** *Acute toxicities of six manufactured nanomaterial suspensions to Daphnia magna.* Journal of Nanoparticle Research, 11, pp.67–75.

**Zhu,X., Wang,J., Zhang,X., Chang,Y., Chen,Y. (2010):** *Trophic transfer of TiO<sub>2</sub> nanoparticles from Daphnia to zebrafish in a simplified freshwater food chain.* Chemosphere 79, 928-933.

#### **Autoren:**

Das Datenblatt wurde von Mitgliedern des Arbeitskreises „Nanotechnik“ des Umweltbundesamtes erstellt. Insbesondere haben daran mitgewirkt:

Christine Winde (III 2.5 – Überwachungsverfahren, Abwasserentsorgung)

Dr. Wolfgang Dubbert (III 2.1 – Übergreifende Angelegenheiten, Chemische Industrie, Feuerungsanlagen)

Dr. Kathrin Schwirn (IV 2.2 – Arzneimittel, Wasch- und Reinigungsmittel, Nanomaterialien)

Dr. Doris Völker (IV 2.2 – Arzneimittel, Wasch- und Reinigungsmittel, Nanomaterialien)

Petra Apel (II 1.2 – Toxikologie, Gesundheitsbezogene Umweltbeobachtung)

Weitere Zuarbeiten erfolgten von

Dr. Sondra Klitzke (II 3.3 – Trinkwasserressourcen und Wasseraufbereitung)

Christian Liesegang (III 2.1 – Übergreifende Angelegenheiten, Chemische Industrie, Feuerungsanlagen)