

Toxisches Titandioxid bedroht Umwelt und Gesundheit

Adrian Ettwein,
Rechts- und Staatsanwalt, Bern

Lebensmittel dürfen auch bei uns kein Titandioxid mehr enthalten, Medikamente hingegen schon. Dies, obwohl seine Toxizität aufgrund der physikalischen Eigenschaften bei der Zulassung unterschätzt wurde.

In Anwendung des Vorsorgeprinzips wurde Titandioxid in der Schweiz per 15. März 2022 als Zusatzstoff für Lebensmittel verboten.¹ Die Übergangsfrist dauert bis am 15. September 2022. Damit zieht die Schweiz mit dem Verbot in der EU gleich. Dieses basiert auf einer Sicherheitsbewertung von Titandioxid (E 171) als Lebensmittelzusatz vom 25. März 2021 durch die Efsa (European Food Safety Authority).² Darin wurde Titandioxid bei der Verwendung als Lebensmittelzusatzstoff als nicht mehr sicher beurteilt. Insbesondere konnte der Verdacht auf Genotoxizität nicht ausgeschlossen werden. Für die Beurteilung eines allfälligen krebserzeugenden Potenzials lagen keine geeigneten Studien vor.

Die Frage steht im Raum, warum Titandioxid nicht grundsätzlich verboten wird, oder doch mindestens in Arzneimitteln.

Titandioxid ist überall

Bekannt wurde Titandioxid zunächst vor allem, weil es ab der ersten Hälfte des letzten Jahrhunderts das giftige Bleiweiss (Blei (II)-carbonat PbCO₃) als Farbstoff zu ersetzen begann. Titandioxid ist ein Material, dem wir inzwischen im Alltag fast überall begegnen. Es befindet sich als Pigment zunehmend in Nanogrösse u.a. in Farben und Lacken für Aussen- und Innenanstrich von Gebäuden sowie als Farbe in Gebrauchsgegenständen (Kleider, Möbel, Geschirr, Servietten, Papier, Medizinprodukte, Fahrzeuge etc.), in Kosmetika (Puder, Lippenstift, Sonnencreme etc.), bisher noch in Lebensmitteln (Lebensmittelfarbstoff) und eben in Arzneimitteln wie Tabletten, Kapseln und Emulsionen, namentlich als Füllstoff, Schutzfilm und Farbgeber.

Zunehmend werden nanoskalige Arzneiformen resp. Wirkstoffe eingesetzt^{3,4}, wie beispielsweise Nanotitandioxid im Bereich von Krebstherapien⁵. Andererseits liess die Studie von Ruiz von 2017 aufhorchen, wonach Nano-Titandioxid Darmentzündungen verschlimmere. Darüber hinaus erhöhten Sauerstoffradikale von Nanotitandioxid die Durchlässigkeit bei Darmepithelen, was zu einem Anstieg der Titanbelastung im Blut führte.⁶

Die Eigenschaften von Titandioxid

Titandioxid zeichnet sich u.a. aus durch seine thermische und chemische Stabilität sowie seinen hohen Brechungsindex, was in der Farbindustrie zum Ersatz von Bleiweiss führte.⁷ Es ist die chemische Stabilität (unlöslich in Wasser, organischen Lösungsmitteln, verdünnten Laugen und Säuren), die bei Titandioxid zur Bezeichnung eines inerten und somit chemisch bedenkenlosen Stoffes geführt hat. Eine weitere und hier hervorzuhebende Eigenschaft von Titandioxid ist, dass an seiner Oberfläche Stoffe reagieren, vor allem organische Stoffe. Das geschieht beispielsweise unter dem Einfluss von UV-Licht. Und – je nachdem, wie der Grundkörper und/oder die Oberfläche des Titandioxids technisch gestaltet sind, und in welcher Grösse es vorliegt (z.B. als Nanomaterial) – auch unter sichtbarem Licht sowie unter basischer oder saurer Umgebung.⁸

Titandioxid ist ein Halbleiter. Sein Aufbau (s. Kasten) führt einerseits dazu, dass es an seiner Oberfläche beispielsweise unter Einwirkung von Sonnenlicht respektive UV-Strahlen Elektronen abgibt und dort Sauerstoffradikale respektive Hyperoxide bildet

(früher auch Superoxide genannt)⁹, die als starke Oxidationsmittel sehr heftig mit Wasser reagieren.¹⁰ Andererseits bilden sich in wässriger Umgebung an den durch die Elektronenabgabe nun positiv geladenen Stellen sogenannte Hydroxyl-Radikale. Man nennt diesen Prozess heterogene Photokatalyse (vgl. Grafik), er ist seit 1975 bekannt.¹¹ Diese Eigenschaften von Titandioxid sind es, die an seiner Oberfläche zum Abbau von orga-

Aufbau von Titandioxid

Titandioxid hat als Halbleiter ein Kraftfeld mit zwei Ebenen bzw. Bänder mit unterschiedlichen Energieniveaus (vgl. Grafik). Sie sind durch eine Ebene bzw. Lücke getrennt, die über kein Energieniveau verfügt, man nennt sie Bandlücke.¹⁶ Das Band mit dem höheren Energieniveau heisst Leitungsband, dasjenige mit dem tieferen Energieniveau wird als Valenzband bezeichnet. Bei Halbleitern wie Titandioxid ist die Bandlücke relativ klein. Deshalb treten die beiden Ebenen unter Lichteinstrahlung, aber auch in saurer oder basischer Umgebung miteinander in Wechselwirkung, indem das Valenzband durch Sonnenenergie Elektronen in das Leitungsband abgibt.¹⁷ Dadurch fehlen dem Valenzband nun aber Elektronen, so dass dort positiv geladene Stellen, quasi «positive Löcher» entstehen. Gleichzeitig beginnen im Leitungsband die Elektronen zu fließen.¹⁸ So entsteht an der Oberfläche ein anhaltender Prozess von Reduktion und Oxidation und damit eine stete Produktion von Hyperoxiden und Hydroxyl-Radikalen, denn Titandioxid löst sich nicht auf.

nischen Stoffen (Mineralisation) und Zellen (Zerstörung von Zellen und Bakterien), aber auch zu deren (unkontrollierten) Veränderung¹² führen.¹³ Hydroxyl-Radikale sind nämlich die reaktivsten Sauerstoff-Radikale, die bisher bekannt sind. Sie reagieren sehr schnell mit Molekülen in ihrer nächsten Umgebung.¹⁴ Ihr Oxidationspotential wird nur noch von demjenigen von Fluor übertroffen, was seit 2004 bekannt ist¹⁵ und in der Industrie zu weiteren technischen Anwendungen führte, namentlich im Bereich

der Desinfektion, wie beispielsweise durch mit Titandioxid behandelte Oberflächen.

Ökotoxikologie von Titandioxid

Die Einwirkung von Hydroxyl-Radikalen auf Zellen jeglicher Lebewesen kann man sich auf Grund der vorstehenden Ausführungen vorstellen. Zumal eine völlig unkontrollierte Oxidation stattfindet, solange das Material existiert. Die Effekte auf die Zellmembranen wurden bereits 1999 von Maness et al. festgestellt.²⁰ Hydroxyl-Radikale von Titandioxid wirken zum Beispiel auf die Lipide in der Zellmembran von Coli-Bakterien ein und schädigen diese so, dass das zum Zelltod führt (Lipidperoxidation). Das gilt für alle Zellen von allen Lebensformen, die über Zellmembranen mit Lipiden verfügen. Rincón et al. zeigten 2003 zudem auf, dass industriell hergestelltes Nano-Titandioxid aktiver ist als die natürlichen Formen wie Anatas oder Rutil.²¹ Das

bestätigten 2007 Bennabou et al. mit der Empfehlung, es sei weiter zu prüfen, ob durch Hydroxyl-Radikale an anderer Stelle nicht ebenfalls «Verunreinigungen» generiert würden.²² Metzler et al. bestätigten 2011 die zerstörerische Wirkung von Hydroxyl-Radikalen am Beispiel von Algenzellen.²³ Weitere Studien, namentlich zur ökotoxikologischen Wirkung, folgten, so beispielsweise 2006 von Hund-Rinke et al. am Beispiel von Algen und Daphnien und UV-Licht²⁴, 2012 von Amiano et al. am Beispiel von Daphnien und dem Schluss, dass Nano-Titandioxid für alle Mikroorganismen im Wasser als toxisch zu bezeichnen sei²⁵, was 2014 Mansfield et al. zudem für das sichtbare Licht bestätigten.²⁶ 2015 stellen Farkas et al. fest, dass diese Effekte auch davon abhängig seien, wie hoch die Konzentration der organischen Stoffe und der Umfang von chemischen Stoffen im Wasser sei.²⁷ Haynes et al. stellen 2017 fest, Titandioxid habe die Eigenschaft, einen

¹ Verordnung des EDI über die zulässigen Zusatzstoffe in Lebensmitteln (Zusatzstoffverordnung, ZuV, SR 817.022.31).

² <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/6585>, letztmals abgerufen am 27. Mai 2022.

³ Die vollständigen Literaturnachweise finden sich unter: www.aefu.ch/oekoskop/ettwein_referenzen

⁴ REBHAN, Nanopharmazie, S. 26 ff.; CROSSEN, Carriers, S. 237 ff.

⁵ XIAOLI, Titanium Nanosheet.

⁶ RUIZ, Colitis, S. 1216 ff.

⁷ FALBE, Lexikon Chemie, S. 4564; HOLLEMAN, Lehrbuch, S. 1526 ff. und 1024 f.; HOUSECROFT, anorg. Chemie, S. 722 ff.

⁸ SERPONE, Dynamics, S. 16655 ff.; MOSER, Dynamiques, S. 195 ff.

⁹ HOLLEMAN, Lehrbuch, S. 508.

¹⁰ RIEDEL, anorg. Chemie, S. 464 f.

¹¹ STEINLE, Reaktionen, S. 195 ff. und 221; JAEGER, Spin Trapping, S. 3146–3152; SERPONE, Photocatalysis, S. 1135.

¹² So können sich beispielsweise ungiftige Stoffe zu giftigen verändern aber auch umgekehrt giftige zu ungiftigen.

¹³ HOLLEMAN, Lehrbuch, S. 1528; KIRSCH, Visible light, S. 375; OHTANI, Photocatalysis, S. 401 f.

¹⁴ HALLIWELL, Radicals, S. 41 f.

¹⁵ CARP, Titanium dioxide, S. 39; CHO, Correlation, S. 1069 ff.

¹⁶ RIEDEL, anorg. Chemie, S. 183.

¹⁷ HOLLEMAN, Lehrbuch, S. 176, 1420 ff.; CARP, Titanium dioxide, S. 53 ff.; HASHIMOTO, TiO₂, S. 8271; HENDRIX, Titania-Silica, S. 162 f.; PELAEZ, Titanium dioxide, S. 332 ff.; PFENNIG, Principles, S. 360 ff.; SERPONE, Photocatalysis, 1130 ff.; VINU, Environmental, S. 191 ff.

¹⁸ RIEDEL, anorg. Chemie, S. 188.

¹⁹ Vgl. Fussnote 17.

²⁰ MANESS, Bacterial activity, S. 4098; KRUG, Interdisciplinary, S. 1267 f.

²¹ RINCON, Inactivation, S. 273 ff., 276 ff., 278 ff.

²² BENNABBOU, Inactivation, S. 257 ff.

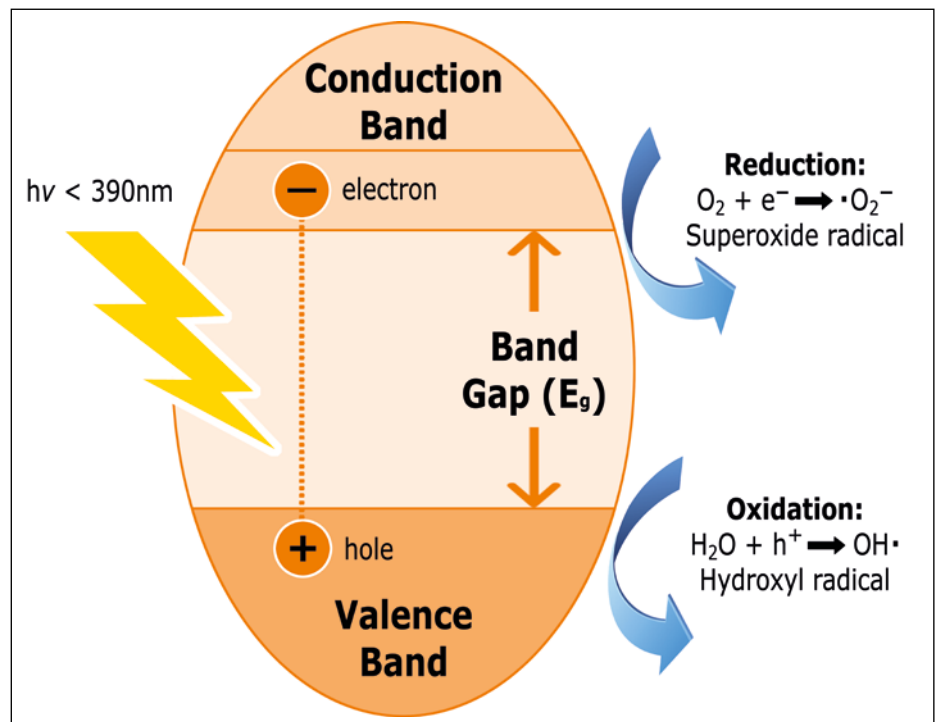
²³ METZLER, Responses, S. 545.

²⁴ HUND-RINKE, Ecotoxic, S. 1 ff.

²⁵ AMIANO, Acute toxicity, S. 2564 ff.

²⁶ MANSFIELD, Toxicity normal sunlight, S. 206 ff.

²⁷ FARKAS, Impact, S. 85 ff.



Ablauf der Photokatalyse an Titandioxid. Grafik in Anlehnung an Pelaez, Titanium dioxide.¹⁹

*Titandioxid sorgt für das blendende Weiss
u. a. von Tabletten - und für toxische Probleme.*

© Shutterstock/ed2806

weiten Rahmen von Organismen im Meer zu beeinflussen.²⁸ Zudem wiesen Carp et al. schon 2004 beim Einsatz von Nano-Titandioxid zur Mineralisierung von toxischen Substanzen darauf hin, dass ohne weiteres die Möglichkeit bestehe, dass diese Substanzen – als Endprodukt oder (auch langlebiges) Zwischenprodukt (z.B. bei aromatischen Verbindungen in Wasser) – noch toxischer werden können als die Ausgangssubstanz oder dass nicht toxische Substanzen über die Wirkung von Hydroxyl-Radikalen toxisch werden können. Darum müssten im Zusammenhang mit dem Einsatz von Nano-Titandioxid auch geprüft werden, welche Zwischenprodukte entstehen können und welche Lebensdauer diese haben. Dies vor allem darum, weil mit Nano-Titandioxid keine selektive Oxidation erfolge.²⁹ Auch wenn Titandioxid chemisch inert ist, manifestieren sich seine physikalischen Eigenschaften chemisch an anderen Stoffen, ganz besonders, wenn Titandioxid in Nanopartikeln vorliegt. Diese Eigenschaft müsste in der Beurteilung der Gefährlichkeit von Titandioxid zwingend berücksichtigt werden, namentlich von den Zulassungsbehörden.

Genotoxikologie von Titandioxid

Bereits Ende 2007 weisen Reeves et al. darauf hin, dass Nano-Titandioxid ein genotoxisches Potenzial habe, also das Potenzial, in einer Zelle unkontrollierte genetische Veränderungen auszulösen. Dieses Potenzial erhöhe sich, wenn sich Nano-Titandioxid unkontrolliert in Gewässer verteile und sich dort ansammle.³⁰ Das habe kurz- und langfristige Konsequenzen für Flora und

²⁸ HAYNES, Effects, S. 138 ff.

²⁹ CARP, Titanium dioxide, S. 61 f. 73, 111, 116, 117, 130.

³⁰ REEVES, Hydroxyl Radicals, S. 114.

³¹ REEVES, Hydroxyl Radicals, S. 114.

³² REEVES, Hydroxyl Radicals, S. 113.

³³ REEVES, Hydroxyl Radicals, S. 130 f.; NIOSH, Exposure, S. 23 f.; SHI, Review, S. 25.

³⁴ VEVERS, Genotoxic and cytotoxic, S. 410 ff.; DOMINGOS, Aggregation, S. 1282.

³⁵ DOMINGOS, Aggregation, S. 1285.



Fauna. Mit Verweis auf entsprechende frühere Studien zeigen sie auf, dass grosse Mengen von funktionalisiertem, also nach den Bedürfnissen der Industrie «designtes» Nano-Titandioxid hergestellt werde, das dann über den industriellen oder privaten Gebrauch unkontrolliert in die Umwelt, insbesondere in Gewässer, gelange und dort auch akkumuliere.³¹ Reeves et al. zeigen auf, dass inerte Substanzen toxisch werden können, wenn sie zufolge ihrer Nanoform eine erhöhte Reaktionsfähigkeit erhalten und zellgängig werden.³² Am Beispiel einer In-Vitro-Studie mit Goldfischzellen erklären sie, wie Nano-Titandioxid unter UV-Licht (und – wenn auch weniger stark – ohne UV-Licht) über Hydroxyl-Radikale Zellen und Gewebe zerstört und DNA beschädigt, somit also zytotoxisch und genotoxisch ist.³³ Diese Erkenntnis wurde durch die In-Vitro-Studie von Vevers und Jha 2008 am Beispiel von Zellen der Regenbogenforelle und dem Hinweis auf analoge Studien mit Menschenzellen bestätigt. Diese Autoren weisen zudem darauf hin, dass verschiedene weitere Faktoren die Toxizität von Nano-Titandioxid beeinflussen können, wie beispielsweise Form und Grösse der Nanopartikel, pH-Wert der Umgebung, Salzgehalt und Härte des Wassers, Temperatur sowie die Anwesenheit von anderen organischen Materialien in der Umgebung.³⁴ Domingos et al. haben hierzu 2009 im Rahmen ihrer Forschungen herausgefunden, dass Nano-Titandioxid in Anwesenheit von Fulvin-Säuren nicht so stark aggregiert, sondern sich stärker verteilt resp. dissipiert und damit in Kontakt mit weiteren Zellen kommen kann. Fulvin-Säuren entstehen – wie Huminsäuren – beim Zersetzungsprozess von Pflanzen und kommen in der Natur in entsprechend grossen Mengen vor.³⁵

Fazit

So bedenkenlos wie man es gerne hätte, erscheint Titandioxid keineswegs. Die Aussage, der Stoff sei inert und daher unbe-



Anhand von Untersuchungen u.a. an Zellen der Regenbogenforelle weiss man seit langem um die toxische Wirkung von Titandioxid.

© Flickr/Tom Clifton

denklich, ist nur die halbe Wahrheit. Es gibt genügend und schon seit Jahren existierende wissenschaftliche Arbeiten, die mehr als nur Anhaltspunkte liefern, um diesen Stoff in Anwendung des Vorsorgegrundsatzes zum Schutz von Umwelt und Menschen so lange zu verbieten oder mindestens radikal einzuschränken, bis der dringende Verdacht der toxischen Risiken namentlich mit Blick auf Abläufe auf der Oberfläche und deren Auswirkungen auf Menschen und Umwelt ausgeräumt sind. Im Rahmen der im Umweltschutz- und Chemikaliengesetz statuierten und sich auf dem liberalen Grundsatz der Eigenverantwortung ergebenden Selbstkontrolle sind Industrie und Wirtschaft verpflichtet, diese Risiken zu erkennen, zu analysieren und zu beurteilen. Offenbar haben sie das nicht getan und unabhängige wissenschaftliche Arbeiten dazu ignoriert. Bei allem Respekt für die Leistung von Industrie und Wirtschaft sowie bei allen Vorteilen, die Titandioxid für die Gesellschaft bietet oder mindestens zu bieten scheint, na-

mentlich in Medizin und Technik, haben die Hersteller und Importeure endlich ihre Verantwortung wahrzunehmen. Andernfalls müssen sie sich nicht beklagen, wenn neue rechtliche Regelungen geschaffen werden. Das ist dann auch selbst verantwortet! ■

Referenzen

Die Literaturnachweise finden sich online: www.aefu.ch/oekoskop/ettwein_referenzen

Adrian Ettwein hat an der Hochschule St. Gallen (HSG) studiert. Er ist als Staatsanwalt sowie als Rechtsanwalt im Bereich Umweltrecht tätig. 2017 schloss er an der Fachhochschule Nordwestschweiz (FHNW) ein MAS in Umwelttechnik und Management ab. Zudem leitet er das CAS «Umweltrecht und Vollzug» an der FHNW.

info@ettwein.ch
www.ettwein.ch