

Jochen Kurz
Dr. sc. hum.

Medizinische Aspekte und Strategien zur objektivierbaren Messung der desinfizierenden und mineralisierenden Eigenschaften von photokatalytisch aktivem Titandioxid

Fach/Einrichtung: Hygiene
Doktorvater: Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Lothar Erdinger

Das Ziel dieser Dissertation war es medizinische Aspekte zur photokatalytischen Wirksamkeit von Titandioxid zu untersuchen, wie die bakterizide Wirksamkeit und die Inaktivierung von komplexen Biomolekülen wie das Endotoxin Lipopolysaccharid oder Ribonuklease A. Darüber hinaus sollten das in kosmetischen Sonnenschutz-Präparaten enthaltene Titandioxid auf seine photokatalytische Wirkung hin untersucht werden. Dazu mussten entsprechende Strategien und Nachweismethoden erarbeitet werden. Ein weiteres Ziel dieser Dissertation bestand darin, einen Weg zu untersuchen, ob die photokatalytische Wirksamkeit von TiO_2 neben den vorhandenen biologischen und chemischen Methoden auch durch eine praktikable physikalische Methode messbar gemacht werden kann.

Der Halbleiter Titandioxid ist ein Photokatalysator, der durch ultraviolettes Licht aktiviert werden kann, wobei Elektron-Loch-Paare entstehen. In Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff können sich daraus reaktive Intermediate wie Hydroxylradikale und Superoxid-Anionen bilden, die in der Lage sind, Redoxreaktionen an organischen und anorganischen Molekülen zu initiieren.

Anhand der Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die gram-negativen Testkeime *Escherichia coli* und die gram-positiven Testkeime *Sarcina lutea* in Suspension und auf trockenen Proben durch photokatalytisch aktivierte Titandioxid-Schichten abgetötet werden können. Proben mit einer höheren Titandioxid-Schichtdicke wiesen dabei eine höhere photokatalytisch induzierte Keimabtötung auf.

Unter Umständen können Zellwandfragmente der Bakterien als Endotoxine auf den Oberflächen zurück bleiben. Somit würde allein die Abtötung von Keimen zur Dekontamination einer Oberfläche nicht ausreichen. Dies führte zur Untersuchung der Inaktivierung komplexer Biomoleküle mit hochsensitiven immunologischen Nachweisverfahren, die im Rahmen dieser Dissertation erarbeitet und eingesetzt wurden. Es konnte gezeigt werden, dass Lipopolysaccharide und Ribonuklease A durch die Einwirkung von photokatalytisch aktiven Titandioxid-Schichten inaktiviert werden können. Anhand der Ergebnisse konnte berechnet werden, dass die Lipopolysaccharid-Menge, die theoretisch aus 3×10^4 *Escherichia coli* Bakterien freigesetzt werden kann, innerhalb von 96 Stunden im Versuchsaufbau inaktiviert werden konnte. Bei der Inaktivierung von Ribonuklease A zeigte sich im Nachweisverfahren ein An/Aus-Effekt in Abhängigkeit von der eingesetzten Ribonuklease A Konzentration. Dies konnte damit erklärt werden, dass bei Vorhandensein selbst geringster Mengen nicht inaktivierter Ribonuklease A das Testergebnis aufgrund der hohen Sensitivität positiv ausfiel. Es konnte ermittelt werden, dass im Testaufbau $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ Ribonuklease A oder 7 units mL^{-1} inaktiviert werden konnten. Dies entspricht in etwa der in menschlichem Speichel enthaltenen Ribonuklease A Konzentrationen, so dass zumindest durchschnittliche Kontaminationen durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht auf den Titandioxid-beschichteten Oberflächen inaktiviert werden können.

Es wurden kommerziell erhältliche Sonnenschutz-Präparate mit Titandioxid als Inhaltsstoff

untersucht. Dabei wurden per ICP-MS Analytik die Titandioxid-Konzentrationen in den Präparaten zwischen 1% und 5,6% nachgewiesen. Es konnten durch Röntgen-Pulver-Diffraktometrie die enthaltenen Titandioxid-Modifikationen ermittelt werden. Wobei in 8 Proben reines Anatas, in 11 Proben reines Rutil und in 13 Proben eine Anatas-Rutil-Mischung gefunden wurde. Die Titandioxid-Bestandteile wurden extrahiert und auf deren photokatalytische Wirksamkeit hin untersucht. Es zeigte sich, dass die Proben mit einer Rutil-Anatas-Mischung die höchsten photokatalytischen Aktivitäten aufwiesen. Die Anatas-Fractionen wiesen etwas geringere Aktivitäten auf, während die reinen Rutil-Proben nur wenig photokatalytische Aktivität zeigten. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus der Literatur. Mittlerweile gibt es eine Empfehlung der EU-Kommission, dass nur noch photokatalytisch inaktives Titandioxid für Kosmetika eingesetzt werden soll, um etwaige Zellschädigungen durch Photokatalyse zu minimieren.

Zur Fragestellung nach einer physikalischen Methode zur Ermittlung der photokatalytischen Aktivität wurde untersucht, ob die durch die initiierten Redoxreaktionen entstehenden elektrischen Potentialdifferenzen an den Oberflächen messbar sind. Es sollte auch untersucht werden, ob messbare Potentialdifferenzen Rückschlüsse auf die photokatalytische Wirksamkeit erlauben. In einem ersten Aufbau in Anlehnung an eine galvanische Zelle unter Verwendung von Platintiegeln, konnte zunächst die Hypothese zur Spannungsmessung bestätigt werden. Die messbaren Spannungen nahmen mit der eingestrahelten Lichtintensität entsprechend des *Entfernungsgesetzes* ab. Auch konnten mit steigenden Titandioxid-Konzentrationen höhere Spannungen gemessen werden, wobei der Anstieg einem asymptotischen Verlauf entsprach, was gemäß dem *Lambert-Beer'schen Gesetz* durch die optisch dichter werdende Suspension erklärt werden konnte. In weiteren Untersuchungen an Proben mit unterschiedlichen Titandioxid-Schichtdicken konnte gezeigt werden, dass die Spannung mit zunehmender Schichtdicke zunahm. Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse der Spannungsmessungen mit Werten aus Versuchen zur photokatalytischen Aktivität wie Entfärbung einer Methylenblau-Lösung und Keimabtötungsversuchen, zeigte einen qualitativen Zusammenhang. Daraufhin wurde die Spannungsmessung weiter optimiert. Durch den Einsatz eines transparenten Elektrodensystems auf Basis von Indium-Zinn-Oxid konnte der Aufbau kompaktiert werden, wodurch höhere messbare Spannungen erzielt werden konnten. Die Standardabweichungen der Messwerte lagen mit bis zu 50% relativ hoch, woraufhin weitere Optimierungsmöglichkeiten untersucht wurden. So wurde eine Messapparatur zur Einstellung des Abstands zwischen Elektroden und Titandioxid-Oberfläche entwickelt und erprobt. Auch damit konnten die Messwertschwankungen nicht wesentlich verbessert werden. In einem weiteren Aufbau, bei dem das Titandioxid direkt auf einem Edelstahlsubstrate fixiert wurde, um die Abstände zwischen dem Ort der Entstehung der Ladungsträger und der Elektrode zu minimieren, sowie durch Ersatz des flüssigen Elektrolyten durch einen Agarose-Gel-Elektrolyten, konnten gut reproduzierbare Messergebnisse mit Standardabweichungen von 5% - 13% erreicht werden.

Insgesamt konnte ein Zusammenhang zwischen der photokatalytischen Aktivität der Titandioxid-Proben und der messbaren Spannungen aufgezeigt werden. Damit wurden Grundlagen zur Entwicklung eines physikalischen Messinstruments zur Ermittlung der photokatalytischen Aktivität geschaffen.