

Florian Part, Sabine Greßler,
Marion Huber-Humer,
André Gzásó*

Zusammenfassung

Synthetisch hergestellte Nanomaterialien (Engineered Nanomaterials – ENM) können potentiell entlang des gesamten Lebenszyklus eines Produktes freigesetzt werden. Die Nutzung von Produkten mit suspendierten ENM, wie Sonnenschutzmittel, führt mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einem unmittelbaren Umwelteintrag. Hingegen können fest in eine Produktmatrix integrierte ENM erst durch mechanische und/oder chemische Einwirkungen freigesetzt werden. ENM können entweder direkt oder indirekt (z. B. während der Entsorgungsphase) in die Umwelt gelangen, wo sowohl ihre Eigenschaften als auch die Umweltbedingungen ihr Aggregationsverhalten bestimmen. Witterungsexperimente mit Fassadenfarben zeigen, dass nur ein sehr geringer Anteil der enthaltenen Titandioxidnanopartikel (TiO_2 -NP) freigesetzt wird. Bei Farben mit Silbernanopartikeln (Ag-NP) können allerdings mit der Zeit bis zu 30 % der Partikel ausgewaschen werden. Auch aus mit Ag-NP behandelten Textilien werden bis zu 10 % des enthaltenen Silbers ausgewaschen und gelangen ins Abwasser. Bis zu 85 % der TiO_2 -NP und bis zu 99 % der Ag-NP werden bei der Abwasserreinigung über den Klärschlamm entfernt, wobei Ag-NP und andere Silberformen zu unlöslichem Silberchlorid und -sulfid umgewandelt werden. Gelangen ENM in Oberflächengewässer ist eine Unterscheidung zwischen natürlichen und künstlichen Nanopartikeln aufwändig. Untersuchungen mit TiO_2 -NP, die etwa aus Sonnenschutzmitteln in Badegewässer gelangen können, zeigen, dass diese rasch aggregieren und folglich im Sediment nachweisbar sind.

* Korrespondenzautor

Umweltrelevante Aspekte von Nanomaterialien am Ende der Nutzungsphase – Teil I: Abwässer und Klärschlamm

Einleitung

Die Anwendungsgebiete von synthetisch hergestellten Nanomaterialien (ENM) in Produkten sind mannigfaltig und wurden bereits in früheren NanoTrust Dossiers näher erläutert. Im Sinne des Vorsorgeprinzips und der Nachhaltigkeit müssen potentielle Risiken von ENM abgeschätzt werden. Hinsichtlich der **Dosis und Menge** (Exposition), der Mensch und Umwelt ausgesetzt sein können, ist entscheidend, auf welche Art und Weise ENM in Produkten eingearbeitet wurden. Nach einem Vorschlag von Hansen et al.¹ soll grundsätzlich unterschieden werden, ob ENM in eine Produktmatrix eingeschlossen sind, an der Oberfläche haften oder ob ENM in suspendierter Form in einem Produkt vorliegen. Im Allgemeinen können ENM potentiell entlang des gesamten **Produktlebenszyklus** freigesetzt werden. Die Nutzung von Produkten mit suspendierten ENM, wie Sonnenschutzmittel, führt mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einem unmittelbaren Umwelteintrag (z. B. durchs Abwaschen während des Badens oder durchs Waschen von Handtüchern). Hingegen können ENM, welche z. B. im Sportequipment enthalten sind, erst wieder durch mechanische und/oder chemische Einwirkungen freigesetzt werden (z. B. durch Zerkleinerungsprozesse beim Recycling oder während der Abfallverbrennung)². Um potentielle Umweltauswirkungen überhaupt beurteilen zu können, ist es vor allem wichtig, die Form bzw. chemische Spezies sowie die Konzentration von ENM in Umweltmedien zu kennen und zu bestimmen. Werden Nanomaterialien während oder am Ende der Nutzungsphase absichtlich oder unabsichtlich in die Umwelt frei-

gesetzt, bestimmen die Eigenschaften der Nanopartikel sowie die vorherrschenden Umweltbedingungen, ob und wie schnell Partikel in Lösung gehen oder stabile Aggregate/Agglomerate bilden. Das Verhalten und die Mobilität von Nanomaterialien in der Umwelt hängen vor allem von der sogenannten **kolloidalen Stabilität** der Partikel ab (siehe dazu³).

Ein kolloidales System besteht grundsätzlich aus einer dispersen Phase und aus einem Dispersionsmedium. So stellen z. B. in Sonnenschutzmitteln dispergierte Titandioxidnanopartikel (TiO_2 -NP) (Suspensionen) oder Katalysatoren aus Cerdioxidnanopartikel (CeO_2 -NP), welche in der Luft verteilt sind (Aerosole), ein Kolloidsystem dar. Bei kolloidal stabilen Nanopartikeln wird die Aggregation von Partikeln vor allem durch ihre Oberflächeneigenschaften – aufgrund der spezifischen Oberflächenladung oder sterischer Effekte – verhindert. Solche Nanopartikel bleiben im Umweltmedium dispergiert, stabil und mobil. Hingegen aggregieren kolloidal instabile Nanopartikel untereinander oder mit anderen kolloidalen Partikeln (**Homo- bzw. Heteroaggregation**). Dies führt zu einer sogenannten Zwei-Phasentrennung, wobei Aggregate aufgrund der Schwerkraft oder des Auftriebs sedimentieren bzw. ausflocken (siehe Abbildung 1). Nach diesem Prinzip erfolgt beispielsweise die **Entfernung von Schadstoffen** in der biologischen Reini-

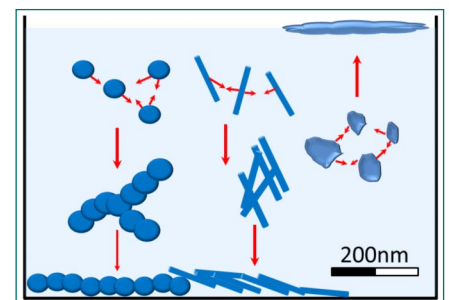


Abbildung 1:
Nanoobjekte in einem instabilen
Kolloidsystem – Nanopartikel, -fasern und
-plättchen verbinden sich zu größeren
Aggregaten/Agglomeraten und fallen
bzw. flocken aus.⁵

gungsstufe einer Kläranlage. Der dabei entstehende Klärschlamm, welcher potentiell auch ENM beinhalten kann, wird in weiterer Folge abfalltechnisch weiterbehandelt (biologische und/oder thermische Stabilisierungsprozesse) oder direkt als landwirtschaftlicher Dünger eingesetzt. Einen Überblick über den allgemeinen Problembereich „Nano und Abfall“ bietet ein eigenes NanoTrust Dossier⁴. Im vorliegenden Dossier werden die Themen „Abwasser“ und „Klärschlamm“ näher dargestellt.

Potentieller Eintrag von ENM in urbane Abwassersysteme und Oberflächengewässer

Viele ENM, wie nanoskalige Metalle und -oxide, werden als Additive in ein Produkt eingearbeitet und somit in dessen Matrix eingebunden. Eine Freisetzung während der Nutzungsphase ist bei solchen Produkten als gering einzuschätzen. Hingegen ist die potentielle Freisetzung von ENM, welche in Kosmetika eingesetzt werden, viel höher einzuschätzen⁶. So können ENM entweder direkt oder indirekt – über das urbane Abwassersystem sowie über abfallwirtschaftliche Prozesse und Anlagen – in Oberflächengewässer, Grundwasser oder Böden eingetragen werden (siehe Abbildung 2).

Die unbeabsichtigte Freisetzung von ENM in die Umwelt kann durch unterschiedliche physikalische und chemische Prozesse erfolgen. So können z. B. TiO₂-NP in Sonnencremes durch das Abwaschen in Badegewässer und Bädern freigesetzt werden (**direkter Eintrag**). Der Umwelteintrag von TiO₂-NP, welche in Wandfarben bzw. Baumaterialien enthalten sind, kann während der Nutzungsphase durch Witterungsprozesse und während der

Entsorgungsphase durch Abrasion in Recyclinganlagen für Baurestmassen durch thermische Prozesse in Müllverbrennungsanlagen oder durch Lösungsvorgänge in einer Deponie erfolgen (**indirekter Eintrag**). Aus Textilien mit Nanosilber (Ag-NP) können sich durch Waschvorgänge Ag-NP aus der Produktmatrix lösen und während des Transportes in Abwassersystemen und durch abfallwirtschaftliche Behandlungsschritte (von der Abwasserreinigung bis zur Klärschlammbehandlung und -entsorgung) in andere chemische Bindungsformen umwandeln (Bildung neuer **chemischer Spezies**).

Eine Schweizer Forschergruppe beschäftigte sich seit längerem mit der potentiellen Freisetzung von TiO₂-NP und größeren TiO₂-Pigmenten, welche als Additive für **Wandfarben** verwendet werden⁸. Die im Handel erhältlichen Farben wurden auf kleine Paneele aus Faserzement und expandiertes Polystyrol aufgetragen. In Klimakammern wurden Witterungseinflüsse und Sonnenlichtbestrahlung simuliert. Die Paneele wurden auf den Einfluss auf Rein-, Leitungs- und Regenwasser sowie auf UV-Licht untersucht. Diese Versuche wurden nicht nur unter Laborbedingungen, sondern auch unter realen Bedingungen im Freien (exponiert für 3 Wochen) durchgeführt. Zusätzlich wurde eine Alterung der Farben mittels mechanischer Zerkleinerungsprozesse und UV-A-Licht-Bestrahlung künstlich nachgestellt. Nach 113 Versuchszyklen zeigten die **Witterungsexperimente**, dass lediglich 0,007 % der in den Farben eingearbeiteten TiO₂-NP wieder freigesetzt wurden. Al-Kattan et al.⁸ schließen daraus, dass TiO₂-NP in der Farbe weiterhin in gebundener Form vorliegen. Nachdem die Proben künstlich gealtert wurden – zuerst mittels UV-Licht und dann mittels Mühlen zerkleinert – stieg die freigesetzte ENM-Menge um das 100-fache. Jene Farben, welche keine TiO₂-NP sondern nur größere TiO₂-Pigmente enthielten, zeigten diesen Anstieg während der Alterungsversuche nicht. Die

Autoren gehen davon aus, dass dieser Effekt auf die Zugabe von TiO₂-NP sowie auf den photokatalytischen Abbau der organischen Farbmatrix zurückzuführen ist.

In einer weiteren Studie⁹ wurde der Austrag von TiO₂-NP durch die mechanische **Reinigung von Fassaden** simuliert. Ausgehärtete Farboberflächen, welche TiO₂-NP bzw. keine ENM enthielten, behandelte man für eine bestimmte Zeit mit Sandstrahlgeräten. Die Rückstände wurden anhand von In-Vitro-Versuchen mit Mäusen auf ihre **Toxizität** untersucht. Die Stäube aus der Sandstrahlreinigung mit TiO₂-NP wiesen im Vergleich mit jenen Stäuben ohne ENM keine erhöhte Toxizität auf.

Der Einfluss verschiedener **Witterungsfaktoren** auf die Freisetzung von Ag-NP an der Außenfassade eines Modellhauses wurde in einer Schweizer Untersuchung¹⁰ über einen Zeitraum von 372 Tagen beobachtet. Die Ergebnisse zeigten, dass im Untersuchungszeitraum ca. 30 % der in der Farbe eingesetzten Ag-NP abgewaschen wurden. Die größten ENM-Mengen wurden bereits während der ersten 8 Regenereignisse aus der Farbmatrix ausgewaschen. Nach ca. 180 Tagen konnte in den Regenabläufen eine Silberkonzentration im unteren ppb-Bereich (ca. 1 µg/L) gemessen werden. Die detektierten Ag-NP waren zumeist in der Größenordnung von weniger als 15 nm und haften am organischen Bindemittel der Farbe an. Mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) konnten auch Aggregate bestehend aus mehreren Ag-NP festgestellt werden.

Gelangen ENM durch Regenwasserabflüsse ins kommunale Abwassersammelsystem, können diese durch vorherrschende Umwelteinflüsse beeinflusst oder umgewandelt werden.

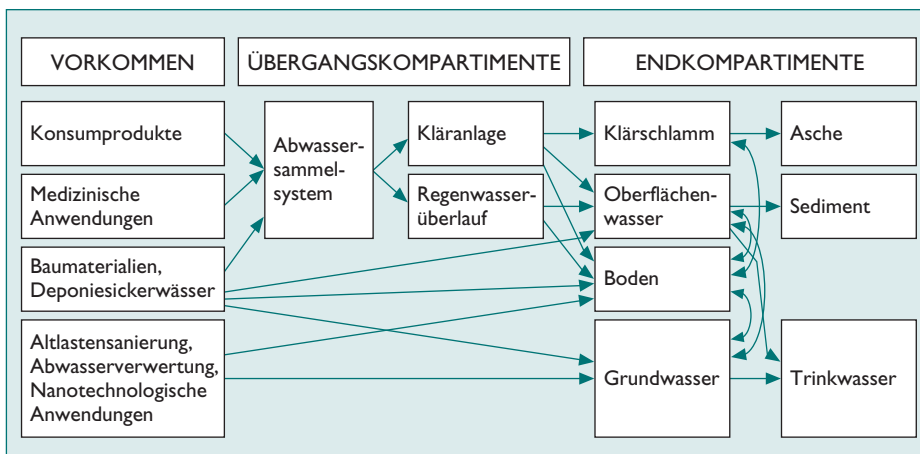


Abbildung 2: Schematische Übersicht unterschiedlicher Eintragspfade von ENM mit Fokus auf urbane Abwassersysteme nach Duester et al.⁷. Abwasser, Starkregenüberläufe und Kläranlagen stellen hierbei ein bedeutendes „Übergangskompiment“ dar. Klärschlämme, Oberflächengewässer, Böden und Grundwasser können mögliche „Endkompimente“ sein. „Endkompimente“ könnten auch Deponien oder Zementbaustoffe, welche mit Klärschlammverbrennung versetzt sind, sein.

Wie verhalten sich ENM in Abwässern?

Eine Studie aus der Schweiz¹¹ beschäftigte sich mit dem Verhalten von Silber in Waschwässern, welches aufgrund der antibakteriellen Wirkung als Additiv in Textilien eingesetzt wird und sich potentiell beim Waschen wieder lösen kann. Die Textilien beinhalten unterschiedliche Silberformen, wie Silberchlorid (AgCl), -zeolith (Ag-Z) und nanopartikuläres Silber (Ag-NP). Die **Waschexperimente** wurden bei 40 °C und unter Verwendung eines standardisierten Waschpulvers durchgeführt. Im Zuge dessen lösten sich bei Textilien mit konventionellen Additiven („nicht nano“) bis zu ca. 34 % und mit Ag-NP bis zu 10 % der gesamten Silbermengen, welche in die Textilien eingearbeitet wurden. Somit konnte gezeigt werden, dass Textilien mit Ag-NP weniger Silber freisetzen als Textilien mit konventionellen Additiven aus AgCl und Ag-Z („nicht nano“). Das freigesetzte Silber lag in den Waschwässern in gelöster Form als Silberion (Ag⁺), nanopartikuläres Silber und größtenteils als Silberchlorid vor (*Anm.: AgCl ist in Wasser praktisch unlöslich und fällt als weißer Niederschlag sofort aus*). Bemerkenswert ist, dass aus den konventionell behandelten Textilien (ohne Ag-NP) Silber ausgewaschen wurde, das sich anschließend zu nanopartikulärem Silber umwandelte. Somit konnten in allen Abwasserproben Ag-NP nachgewiesen werden. Mitrano et al.¹¹ gingen davon aus, dass in der Anfangsphase des Waschens vorwiegend ionische sowie nanopartikuläre Silberformen (Ag⁺ bzw. Ag-NP) vorlagen, welche sich nach einiger Zeit umformten und somit teilweise zur **Neubildung von Ag-NP** führten.

Kaegi et al.¹² untersuchten das Transportverhalten von Ag-NP in einem 5 km langen **Versuchskanal** und analysierten dazu 40 Wasserproben. Ag-NP konnten ohne beachtliche Ablagerung (Deposition) über diese Versuchsstrecke transportiert und somit einer Kläranlage zugeführt werden. Entlang der Transportstrecke konnten die Autoren keine negativen Auswirkungen auf den Biofilm, welcher sich auf Rohrleitungen ausbildet, feststellen. In dieser Studie wurden auch mögliche Umwandlungsprozesse von Ag-NP berücksichtigt. Anhand von zusätzlichen Laborversuchen konnte festgestellt werden, dass Ag-NP teilweise zu wasserunlöslichem **Silbersulfid** (Ag₂S) reagierten, da im Abwasser Schwefel zur Bildung dieser Verbindungen enthalten ist.

Sammlung kommunaler Abwässer in Österreich:

Fassaden- bzw. Regenwasserabflüsse werden zum größten Teil gesammelt und in Kläranlagen behandelt. In Österreich ist der derzeitige Kanalanschlussgrad sehr hoch (über 90 %)¹³. In Österreich ist ein **diffuser ENM-Eintrag** (ohne Abwasserbehandlung) vorwiegend bei Extremereignissen möglich, wenn Überläufe der Misch- oder Trennwasserkanalisation anspringen (z. B. bei Hochwasser). Jene 10 % der österreichischen Haushalte, die nicht an das **kommunale Abwassersammelsystem** angeschlossen sind (z. B. in sehr hohen alpinen Lagen), können potentiell auch zu einem diffusen, direkten ENM-Eintrag in die Umwelt beitragen.

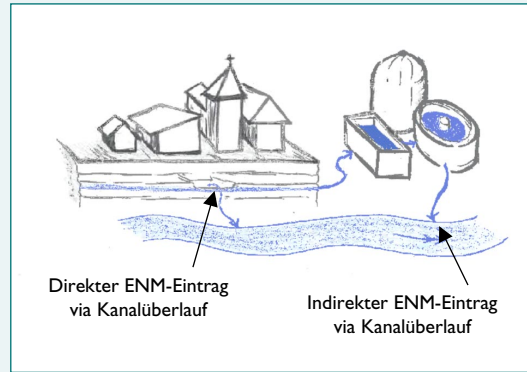


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Mischwassersystems zur Abwassersammlung. ENM können potentiell direkt (über Kanalüberläufe) oder indirekt (nach Abwasserreinigung) in Oberflächengewässer eingetragen werden.¹⁴

Was passiert mit ENM während der Abwasserreinigung?

Zur Beurteilung des Verbleibs von TiO₂-NP wurden von Kiser et al.¹⁵ mehrere **Kläranlagen** in den USA näher untersucht. Die Autoren sammelten zu verschiedenen Zeitpunkten Wasserproben des Kläranlagenablaufs sowie Klärschlammproben aus dem Vor- und Nachklärbecken (siehe dazu Abbildung 4). Diesen Proben wurden TiO₂-NP zugeführt, um ihr Verhalten analysieren zu können. Zusätzlich diente ein Laborversuchsreaktor dazu, Belüftungs- und Sedimentierungsvorgänge während der biologischen Reinigung simulieren zu können. Analytische Methoden, wie optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES) und Rasterelektronenmikroskopie (REM)¹⁶, wurden zur quantitativen und qualitativen Beurteilung der TiO₂-NP-Emissionen herangezogen. Die Laborversuche ergaben, dass 70 bis 85 % der zugeführten TiO₂-NP an Klärschlammflocken gebunden wurden, was in Feldversuchen bestätigt werden konnte. Die Autoren kamen zum Schluss, dass somit ein Großteil der TiO₂-NP über den Klärschlamm aus dem Abwasser entfernt werden kann.

Klärschlämme können daher eine bedeutende **TiO₂-NP-Senke** darstellen. Die Klärschlämme werden in vielen Ländern zur Nutzung der Nährstoffe (Phosphor und Stickstoff) direkt auf landwirtschaftliche Flächen gebracht, aber auch thermisch oder biotechnisch weiterbehandelt. Kiser et al.¹⁵ weisen

auch darauf hin, dass diese Ergebnisse nicht auf andere ENM mit unterschiedlicher Dichte, Oberflächen-Coatings bzw. anderen physikochemischen Eigenschaften übertragbar sind.

Impellitteri et al.¹⁷ untersuchten die **chemische Transformation** (Umwandlungsprozesse) von Ag-NP während der Abwasserreinigung. In einer Pilotkläranlage mit einem Vorklär-, Belebungs- und Nachklärbecken wurden Ag-NP im Zulauf hinzugefügt. Während dieser Versuche konnten weniger als 3 % der gesamten Ag-NP im Überlauf des Vorklärbeckens gemessen werden. Die Autoren gingen daher davon aus, dass 97 % der eingesetzten Ag-NP durch Sedimentation entfernt werden können (Ag-NP lagen in gebundener sowie suspendierter Form im Klärschlamm vor). Im Kläranlagenablauf konnten weniger als 1 % der Ag-NP gemessen werden. Somit konnte davon ausgegangen werden, dass insgesamt mehr als 99 % über den Klärschlamm entfernt werden kann. Zusätzlich wurde das Verhalten von unterschiedlichen Silberspezies näher untersucht. Dazu wurden Ag-NP mit Silbersulfid (Ag₂S) und Silbernitrat (AgNO₃) in frischen und künstlich gealterten Klärschlammproben sowie unter sauerstoffreichen und -armen Verhältnissen im Labor verglichen. Die Analysen der frischen und gealterten Klärschlämme zeigten, dass das Silber vorwiegend als **Silbersulfid** (Ag₂S) vorlag, aber sich auch aus anderen Silberverbindungen und -komplexen zusammensetzte. Der Silbergehalt in den Klärschlämmen, welche bei 850 °C verbrannt wurden, setzte sich unter atmosphärischen

Luftsauerstoffbedingungen vorwiegend aus Silbersulfat (Ag_2SO_4) zusammen. In diesen Proben konnten auch geringe Bestandteile an Silberkomplexen und vereinzelte Fragmente an elementarem Silber (Ag^0) nachgewiesen werden, dessen Bildung hauptsächlich von der Verweilzeit und Temperatur beim Verbrennungsprozess abhängig ist.

Insgesamt neigen Ag-NP während der Abwasserreinigungsprozesse dazu, zu größeren Partikeln zu aggregieren. Allerdings konnte im Zuge dieser Studie nicht näher auf die kolloidale Stabilität der Ag-NP eingegangen werden. Impellitteri et al.¹⁷ weisen darauf hin, dass mögliche Transformationsprozesse von ENM, welche in diversen Umweltmedien stattfinden können, in Lebenszyklusanalysen (LCA) berücksichtigt werden sollen.

Eine Schweizer Studie¹⁸ an einer Pilotkläranlage sowie an zwei realen Kläranlagen kam zu ähnlichen Ergebnissen. Hierbei konnten mehr als 95 % der Silberfrachten durch Adsorption an Belebtschlammflocken,

welche sich während der biologischen Reinigungsstufe ausbilden, eliminiert werden. In realen Kläranlagen konnte die Eliminationsrate durch den zusätzlichen Einsatz von Sandfiltern, welche im Ablauf der biologischen Reinigungsstufe angebracht waren, auf bis zu 99 % erhöht werden. Die Autoren gehen davon aus, dass praktisch keine freien Silberionen (Ag^+) vorliegen und Ag-NP sowie andere Silberverbindungen zu unlöslichem Silberchlorid (AgCl) und -sulfid (Ag_2S) umgewandelt werden. Die Versuche an der Pilotkläranlage zeigten auch, dass der Abbau von Ammonium durch nitrifizierende Bakterien bei einer relativ hohen Silberdosierung von 1 mg/L (unterer ppm-Bereich) im Vergleich zur Referenzprobe (ohne Silber) nicht gehemmt wurde. Kaegi et al.¹² bestätigten im Rahmen ihrer Experimente ebenfalls, dass die Eliminationsrate für Ag-NP – aber auch von Gold-NP (Au-NP) – sehr hoch ist und über 99 % der eingesetzten Mengen über den Klärschlamm ausgefällt werden.

Was passiert mit ENM in Oberflächengewässern?

Mögliche Prozesse, die das Verhalten und die Eigenschaften von Nanomaterialien in der Umwelt beeinflussen, wurden bereits in einem NanoTrust Dossier³ zusammengefasst. Aktuell werden weiterhin Analysemethoden adaptiert und weiterentwickelt, um den Eintrag von ENM in Umweltmedien entsprechend überwachen und deren Umweltverhalten beurteilen und bewerten zu können. So wurden z. B. im Rahmen eines Forschungsprojektes Wasserproben aus der Alten Donau in Wien über den Verlauf eines Jahres entnommen, um den Eintrag von ENM wie TiO_2 -NP aus Sonnenschutzcremen nachweisen zu können²². Der Fokus hierbei lag auf der potentiell „mobilen“ („schwebenden“) Fraktion an TiO_2 -NP, welche aus ca. 1 m Tiefe aus dem Oberflächengewässer entnommen wurde. In den Sommermonaten und bei hoher Badefrequenz konnte ein leichter Anstieg der Partikelanzahlkonzentration gemessen werden. Mit der angewandten Messmethode (Single Particle ICP-MS)²³ konnte zwischen synthetisch hergestellten (ENM) und natürlich vorkommenden TiO_2 -NP, welche aus unterschiedlichen Gesteinsmineralien stammen, allerdings nicht unterschieden werden.

Um eine solche Unterscheidung überhaupt zu ermöglichen, müssen zusätzlich die sogenannten Elementarverhältnisse bestimmt werden. Hierbei geht man davon aus, dass das Verhältnis zwischen zwei Elementen, z. B. Titan und Aluminium (Ti/Al), in ENM signifikant unterschiedlich ist, als in natürlichen Nanomaterialien mit ähnlicher Zusammensetzung. So konnte in der oben erwähnten Untersuchung im Sommer auch ein leichter Anstieg dieses Elementarverhältnisses (Ti/Al) gemessen werden. In den Herbstmonaten sank das Verhältnis wieder. Daraus schließen die Autoren, dass die Verweilzeit von TiO_2 -NP im Wasserkörper relativ kurz ist und diese vorwiegend aggregieren und absinken. Auch unter Laborbedingungen und unter Berücksichtigung der Hydrochemie der Alten Donau konnte ein solches Aggregationsverhalten festgestellt werden. Gondikas et al.²² wiesen darauf hin, dass TiO_2 -NP ebenso in den organischen, wasserunlöslichen Bestandteilen von Sonnenschutzcremen enthalten sein können, welche an der Wasseroberfläche akkumulieren. Die Autoren fordern daher weitere Untersuchungen dieser Luft-Wasser-Übergangszone sowie der Sedimente.

Abwasserreinigung und Klärschlammensorgung in der Schweiz und Österreich:

In der Schweiz darf seit 2003 kein Klärschlamm mehr auf landwirtschaftliche Flächen aufgebracht werden. Unter Berücksichtigung der gesetzlichen Übergangsfristen wurden im Jahre 2006 über 89 % der Klärschlammengen in Schweizer Verbrennungsanlagen verwertet²⁰. In Österreich wurden 2010 ca. 43 % des Klärschlammes verbrannt, 32 % einer sonstigen Behandlung zugeführt (z. B.: Kompostierung oder stoffliche Verwertung in der Ziegelindustrie) und 17 % direkt landwirtschaftlich genutzt. Weniger als 8 % der Klärschlammengen wurden direkt deponiert²¹. Der Trend geht hin zu einer thermischen Behandlung des Klärschlammes, womit die direkte und indirekte landwirtschaftliche Verwertung (z. B. als Dünger bzw. Kompost) weiter abnehmend wird. Grund dafür sind die Akzeptanz in der Bevölkerung, hohen gesetzlichen Anforderungen hinsichtlich Hygiene und Schadstoffbelastungen sowie veränderte Voraussetzungen in der Zertifizierung landwirtschaftlicher Konsumprodukte (z. B. Vorgaben für Gütesiegel). Dennoch werden in vielen anderen Ländern weiterhin große Klärschlammengen auf landwirtschaftliche Flächen ausgetragen (z. B. sämtlicher kommunaler Klärschlamm der Metropole Paris).

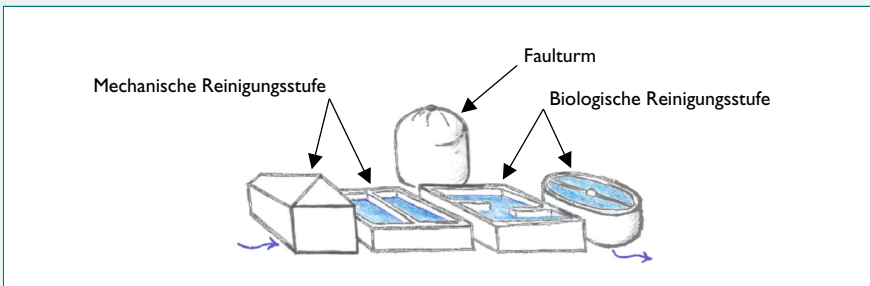


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Kläranlage mit Sandfang und Vorklärbecken (mechanische Reinigungsstufe) sowie Belebungs- und Nachklärbecken (biologische Reinigungsstufe). Klärschlämme, welche bei der biologischen Reinigung anfallen, werden in Österreich als Sekundärabfälle weiterbehandelt.¹⁹

Eine Forschungsgruppe aus den U.S.A.²⁴ untersuchte das Verhalten von Ag-NP mit dem Ziel, den Einfluss der Hydrochemie (gelöster organischer Kohlenstoff, pH und Wasserhärte) auf die Oberflächeneigenschaften und Größe der Ag-NP sowie die Löslichkeit von Silberionen (Ag⁺) zu untersuchen. Hierbei wurden Ag-NP mit realen Wasserproben des Watauga Rivers (Tennessee) vermengt und deren Aggregationsverhalten sowie Ökotoxizität näher untersucht. Anhand von Fäkalbakterien (*Escherichia coli*) wurde die Toxizität von Silbercitrat (Citrat-Ag-NP), -nitrat (AgNO₃) und freien Silberionen (Ag⁺) untersucht. Unter den vorherrschenden Testbedingungen erwiesen sich freie Ag⁺-Ionen 16-mal toxischer als Citrat-Ag-NP, wohingegen diese wiederum eine um den Faktor 44 höhere Toxizität als AgNO₃ zeigten. Eine Erhöhung des pH-Wertes (pH > 7) und des gelösten Huminsäureanteils führte zu einer Verringerung der Toxizität von Citrat-Ag-NP gegenüber den Fäkalbakterien. Die Toxizität stieg jedoch sobald die Wasserhärte erhöht wurde. Des Weiteren nahm die Größe der Citrat-Ag-NP bei zunehmender Huminsäurekonzentration zu und bei steigender Wasserhärte ab. Die Autoren legten somit nochmals dar, dass die vorherrschende Wasserchemie sowie die Ag-NP-Form (**chemische Spezies**) eine wesentliche Rolle hinsichtlich der kolloidalen Stabilität und somit Toxizität dieser ENM spielen.

Anmerkungen und Literaturhinweise

- ¹ Hansen, Steffen Foss, et al., 2007, Categorization framework to aid hazard identification of nanomaterials, *Nanotoxicology* 1(3), 243-250; <http://dx.doi.org/10.1080/17435390701727509>.
- ² Petersen, Elijah J., et al., 2011, Potential Release Pathways, Environmental Fate, And Ecological Risks of Carbon Nanotubes, *Environ. Sci. Technol.* 45(23), 9837-9856; <http://dx.doi.org/10.1021/es201579y>.
- ³ NanoTrust Dossier Nr. 027.
- ⁴ NanoTrust Dossier Nr. 040.
- ⁵ Eigene Darstellung.
- ⁶ EC (European Commission), 2012, Types and uses of nanomaterials, including safety aspects. Accompanying the Communication from the Commission to the European Parliament, the Council and the European Economic and Social Committee on the Second Regulatory Review on Nanomaterials. European Commission; http://ec.europa.eu/health/nanotechnology/docs/swd_2012_288_en.pdf.
- ⁷ Duester, L., et al., 2014, Towards a comprehensive and realistic risk evaluation of engineered nanomaterials in the urban water system. *Frontiers in Chemistry* 2014, 2; <http://dx.doi.org/10.3389/fchem.2014.00039>.

Fazit

Um ein potenzielles Risiko von synthetisch hergestellten Nanomaterialien (ENM) abschätzen zu können, sind Informationen zur Exposition von Mensch und Umwelt unerlässlich. Dabei ist entscheidend, in welcher Konzentration und auf welche Art und Weise ENM in Produkten eingearbeitet wurden. Grundsätzlich wird davon ausgegangen, dass ein geringes Risiko vorliegt, wenn ENM fest in eine Produktmatrix eingearbeitet sind. Liegen diese aber etwa in suspendierter Form vor, dann ist ein unmittelbarer direkter oder indirekter Umwelteintrag nicht ausgeschlossen. Gelangen ENM ins Abwasser so können Klärschlämme eine bedeutende „Barriere“ darstellen. Da in vielen Ländern Klärschlämme auf landwirtschaftliche Flächen aufgebracht werden, ist diesem Sachverhalt besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Auch ein direkter Eintrag von ENM in Oberflächengewässer ist möglich, etwa durch Auswaschungen aus Fassadenfarben oder durch Sonnenschutzmittel. Hier sind weitere Untersuchungen notwendig, etwa zur potentiellen Akkumulierung an der Wasseroberfläche (Luft-Wasser-Übergangszone) sowie im Sediment, da ENM in Abhängigkeit von ihren Eigenschaften und der Umweltbedingungen aggregieren und in weiterer Folge koagulieren bzw. sedimentieren zu können.

- ⁸ Al-Kattan, A. et al. (2013): Release of TiO₂ from paints containing pigment-TiO₂ or nano-TiO₂ by weathering. *Environ Sci Process Impacts* 15: 2186-93; <http://dx.doi.org/10.1039/c3em00331k>.
- ⁹ Saber, A. T., et al., 2012, Nanotitanium dioxide toxicity in mouse lung is reduced in sanding dust from paint. *Part Fibre Toxicol* 9: 4; <http://dx.doi.org/10.1186/1743-8977-9-4>.
- ¹⁰ Kaegi, Ralf, et al., 2010, Release of silver nanoparticles from outdoor facades, *Environmental Pollution* 158(9), 2900-2905; <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2010.06.009>.
- ¹¹ Mitrano, Denise M., et al., 2014, Presence of Nanoparticles in Wash Water from Conventional Silver and Nano-silver Textiles, *ACS Nano* 8(7), 7208-7219; <http://dx.doi.org/10.1021/nn502228w>.
- ¹² Kaegi, Ralf, et al., 2013, Fate and transformation of silver nanoparticles in urban wastewater systems. *Water Research*; <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.060>.
- ¹³ ÖWAV, 2010: Regelblätter des Österreichischen Wasser- und Abfallwirtschaftsverbandes (ÖWAV). ÖWAV-Regelblatt 25. Abwasserentsorgung in dünn besiedelten Gebieten. 2., vollständig überarbeitete Auflage.
- ¹⁴ Eigene Darstellung.
- ¹⁵ Kiser, M. A., et al., 2009, Titanium Nanomaterial Removal and Release from Wastewater Treatment Plants, *Environmental Science & Technology* 43(17), 6757-6763; <http://dx.doi.org/10.1021/es901102n>.
- ¹⁶ ICP-OES: Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (z. B.: zur Bestimmung der Massenkonzentration); REM: Rasterelektronenmikroskop (z. B. zur Bestimmung der Partikelgröße und -form).
- ¹⁷ Impellitteri, Christopher A., et al., 2013, Transformation of silver nanoparticles in fresh, aged, and incinerated biosolids, *Water Research* 47(12), 3878-3886; <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.12.041>.
- ¹⁸ Burkhardt, M., et al., 2010, Verhalten von Nanosilber in Kläranlagen und dessen Einfluss auf die Nitrifikationsleistung in Belebtschlamm, *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* 22(5), 529-540; <http://dx.doi.org/10.1007/s12302-010-0153-2>.
- ¹⁹ Eigene Darstellung.
- ²⁰ Bundesamt für Umwelt BAFU (2008): Klärschlamm: Mengenentwicklung und Entsorgungswege; http://www.bafu.admin.ch/abfall/01472/01481/index.html?lang=de&download=NHZLpZeg7t,1ENM61ONTU042I2Z6ln1acy4Zn4Z2qZpnO2YUq2Z6gpJCFelN2gGym162epYbg2c_jjKbNoKSn6A.
- ²¹ Überreiter, E., Lenz K., Windhofer G., Zieritz, I., 2012, Kommunale Abwasserrichtlinie der EU – 91/271/EWG, Österreichischer Bericht 2012, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Sektion VII; http://www.bmlfuw.gv.at/dms/lmat/wasser/wasserqualitaet/abwasserreinigung/Lagebericht_2012/Lagebericht-2012/Lagebericht%202012.pdf.
- ²² Gondikas, A. P., et al., 2014, Release of TiO₂ Nanoparticles from Sunscreens into Surface Waters: A One-Year Survey at the Old Danube Recreational Lake, *Environmental Science & Technology* 48(10), 5415-5422; <http://dx.doi.org/10.1021/es405596y>.
- ²³ Single Particle ICP-MS: Für Nanomaterialien adaptierte Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma, um Konzentration, Partikelgröße und -größenverteilung bestimmen zu können.
- ²⁴ Pokhrel, Lok R., et al., 2014, Natural water chemistry (dissolved organic carbon, pH, and hardness) modulates colloidal stability, dissolution, and antimicrobial activity of citrate functionalized silver nanoparticles, *Environmental Science: Nano* 1(1), 45-54; <http://dx.doi.org/10.1039/C3EN00017F>.

IMPRESSUM:

Medieninhaber: Österreichische Akademie der Wissenschaften; Juristische Person öffentlichen Rechts (BGBl 569/1921 idF BGBl I 130/2003); Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien

Herausgeber: Institut für Technikfolgen-Abschätzung (ITA); Strohgasse 45/5, A-1030 Wien;
www.oeaw.ac.at/ita

Erscheinungsweise: Die NanoTrust-Dossiers erscheinen unregelmäßig und dienen der Veröffentlichung der Forschungsergebnisse des Instituts für Technikfolgen-Abschätzung im Rahmen des Projekts NanoTrust. Die Berichte werden ausschließlich über das Internetportal „epub.oeaw“ der Öffentlichkeit zur Verfügung gestellt: epub.oeaw.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/

NanoTrust-Dossier Nr. 043, Februar 2015: epub.oeaw.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/dossier043.pdf

ISSN: 1998-7293



Dieses Dossier steht unter der Creative Commons
(Namensnennung-NichtKommerziell-KeineBearbeitung 2.0 Österreich)
Lizenz: creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/at/deed.de