



Verhalten von Nanopartikeln in Kläranlagen

Marina Maier (Marina.Maier@lfu.bayern.de), Marion Letzel (Marion.Letzel@lfu.bayern.de), Martin Wegenke (Martin.Wegenke@lfu.bayern.de) alle Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU) München

Zusammenfassung

In den letzten zehn Jahren hat sich die Verwendung von Nanomaterialien ständig weiterentwickelt. Zahlreiche Prognosen zum Nutzen der Nanotechnologie für Umwelt und Gesundheit sind viel versprechend. Diese Chancen können dann wahrgenommen werden, wenn im jeweiligen Anwendungsfall die offenen Fragen zu Auswirkungen dieser Technologie auf die Umwelt und Gesundheit geklärt werden können. Zum Beispiel stellt sich bei der Freisetzung von Nanopartikeln mit antibakteriellen Eigenschaften in Abwasser die Frage, ob biologische Systeme, wie z.B. Kläranlagen, dadurch beeinträchtigt werden. An Laborkläranlagen des LfU wurde untersucht, ob sich entsprechende Hinweise finden lassen und ob die Nanopartikel über den Ablauf einer Kläranlage in Gewässer gelangen können. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf Silber-, Titandioxid- und Zinkoxid-Nanopartikel. Für die zudosierten Nanostoffe wurden Massenbilanzen erstellt. Die Hemmwirkungen von Nanopartikeln auf Nitrifikationsprozesse wurden mittels Batchversuchen untersucht.

Einleitung

Der Einsatz von Nanopartikeln in Konsumprodukten hat in den letzten Jahren stark zugenommen. Nanopartikel werden inzwischen in vielen Bereichen des täglichen Lebens gezielt eingesetzt. Am weitesten verbreitet sind Silber-, Titandioxid- und Zinkoxid-Nanopartikel. Die wichtigsten Einsatzbereiche von Nanosilber hängen mit der keimtötenden Wirkung des Silbers zusammen. Nanosilber-Produkte sind mit zunehmender Tendenz bereits heute in zahlreichen Anwendungen anzutreffen [1]. Dazu gehören Lebensmittelverpackungen, Medizinprodukte, Haushalts- und Bürogeräte, Wasserfilter, Lacke und Wandfarben, Textilien und Kosmetika [2]. Neben den Silber-Nanopartikeln zählen Titandioxid-Nanopartikel zu den am meisten eingesetzten Nanomaterialien. Die photokatalytische Eigenschaft von Nano-Titandioxid ermöglicht zahlreiche industrielle Anwendungen wie die photokatalytische Wasseraufbereitung, die Luftreinigung, selbstreinigende Schichten, Antibeschlag-Beschichtungen und Solarzellen [2]. Zusammen mit antibakteriellem und fungistatischem Nano-Zinkoxid wird Nano-Titandioxid als physikalischer UV-Filter in Sonnenschutzmitteln und Kosmetika eingesetzt [3]. Nano-Zinkoxid wird außerdem in der Medizin, Lacken, Kunststoffen, Zementen, Gummierstellung und in der Elektronik eingesetzt [2, 4].

Je nach gewünschten Eigenschaften und Anwendungen werden Nanopartikel mit Beschichtungen versehen. Hierfür werden am häufigsten verschiedene Fettsäureester-Emulgatoren, Natriumcitrat, Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder Silikon verwendet [5, 6]. Die Beschichtungen haben großen Einfluss

auf die physikochemischen Eigenschaften (z.B. Photostabilität beim Nano-TiO₂) und damit auch auf die biologische Aktivität der Nanopartikel.

Die rasante Entwicklung der Nanotechnologie wirft die Frage auf, in welchem Ausmaß Nanopartikel in die Umwelt gelangen und welche Wirkungen daraus resultieren. Die an Laborkläranlagen des LfU durchgeführten Untersuchungen sollen dazu beitragen, den Kenntnisstand bezüglich der Umweltwirkungen von Nanopartikeln zu verbessern. Im Mittelpunkt stehen der Verbleib und das Verhalten von Silber-, Titandioxid- und Zinkoxid-Nanopartikeln in Kläranlagen und der Einfluss der Nanopartikel auf den Belebtschlamm und dessen Abbauleistungen.

Materialien und Methoden

Nanomaterialien

Für die Untersuchungen wurden folgende kommerziell erhältliche Nanopartikel eingesetzt: Titandioxid-Nanopartikel (AEROXIDE, Fa. Degussa, Pulver Anatas/Rutil, ~ 50 nm), Zinkoxid-Nanopartikel (Sigma-Aldrich, Pulver, < 100 nm) und drei Arten von Silber-Nanopartikeln mit unterschiedlichen Oberflächenbeschichtungen: Nano-Ag-PVP (Partikular GmbH, Suspension, <100 nm), Nano-Ag-Citrat (Partikular GmbH, Suspension, <100 nm), Nano-Ag-Emulgator (Sigma-Aldrich GmbH, Suspension <100 nm). Die Pulver-Nanopartikel wurden in Reinstwasser suspendiert und im Ultraschallbad behandelt. Vor dem Einsatz wurden die Nanopartikel-Suspensionen mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

Laborkläranlagen

Das LfU betreibt biologische Kläranlagen im Labormaßstab. In jeder dieser Anlagen kann die biologische Stufe mit Stickstoffelimination einer realen Kläranlage unter definierten Bedingungen simuliert werden. Der verwendete Belebtschlamm stammte von der Kläranlage Weilheim, Bayern. Nach einer zehntägigen Einlaufphase wurden die getesteten Nanopartikel in zwei separat betriebenen Laborkläranlagen jeweils 55 Tage kontinuierlich zudosiert. Parallel wurde eine Kontrollanlage betrieben, die nicht mit Nanopartikeln beaufschlagt wurde (Abbildung 1a). Als Substrat für Mikroorganismen wurde kontinuierlich synthetisches Abwasser zudosiert. Bei den Untersuchungen der toxischen Eigenschaften von TiO₂-Nanopartikeln ist auch der Effekt der Photokatalyse zu beachten. Dafür wurden an allen drei Anlagen (Kontrollanlage und zwei Prüfanlagen) UV-Lampen 100 W der Fa. Exo-Terra eingebaut (Abbildung 1b). Die Anlagen wurden täglich 12 Stunden mit UV-Licht bestrahlt.

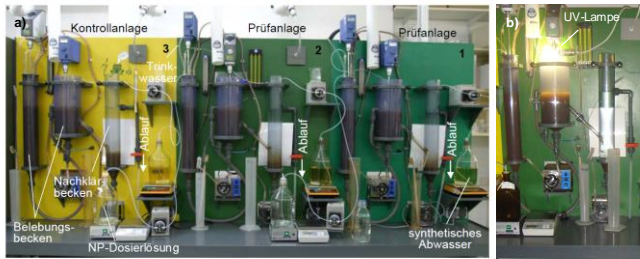


Abb. 1: Laborkläranlagen während des Betriebes:
a) mit Ag- bzw. ZnO-Nanopartikeln
b) mit TiO₂-Nanopartikeln

Für die Untersuchungen wurde eine Nanopartikel-Konzentration im Zulauf angestrebt, die der realen Zulaufkonzentration in Kläranlagen entspricht. Da Nanopartikel in Zuläufen von Kläranlagen bislang nicht gemessen wurden, kann die Zulaufkonzentration nur aus den Messwerten von Gesamt-Silber (4- 25 µg Ag/l), [7, 8], Gesamt-Zink (100-800 µg Zn/l) [9, 10] und Gesamt-Titan (100 bis 3000 µg Ti/l)[11] abgeschätzt werden. Ausgehend davon, dass diese Elemente nur zum Teil in nanopartikulärer Form im Abwasser vorliegen, wurden folgende Zulaufkonzentrationen gewählt: Nano-Silber: 10 µg Ag/l, Nano-TiO₂: 300 µg Ti/l, Nano-ZnO₂: 300 µg Zn/l. An festgelegten Tagen wurden Klärschlammproben sowie Proben des Zu- und Ablaufwassers zur Analyse genommen. Bestimmt wurden die wichtigsten Leistungsparameter der Kläranlagen (CSB - chemischer Sauerstoffbedarf, BSB5 – biologischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen, DOC - *dissolved organic carbon* (gelöster organisch gebundener Kohlenstoff), Gesamtstickstoff, und die Gehalte von Silber, Titan und Zink. Die Elementanalyse erfolgte nach Mikrowellenaufschluss mit Königswasser im induktiv gekoppelten Plasma mit Massenspektrometrie bzw. mit optischer Emissionsspektrometrie (ICP-MS bzw. ICP-OES). Somit wurde die Verteilung der untersuchten Nanopartikel in Laborkläranlagen quantitativ erfasst und bilanziert.

Nitrifikationshemmtest

Beim Nitrifikationshemmtest wurde die Hemmwirkung einer in verschiedenen Konzentrationen eingesetzten Testsubstanz auf nitrifizierende Bakterien des Belebtschlammes untersucht. Diese Bakterien oxidieren Ammonium über Nitrit zu Nitrat. Sie sind aufgrund ihrer verhältnismäßig langen Generationszeit besonders anfällig für Hemmeffekte, die zur Störung nitrifizierender Prozesse in Abwasserreinigungsanlagen führen können. Die Untersuchungen wurden in Batchversuchen nach der Norm EN ISO 9509 durchgeführt. Die Testdauer betrug 24h, die Inkubation wurde bei einer konstanten Temperatur von 20°C in einem Sapromat-Gerät durchgeführt (Abbildung 2a). Für die Untersuchungen mit den TiO₂- Nanopartikeln wurden UV-Lampen verwendet (Abbildung 2b).

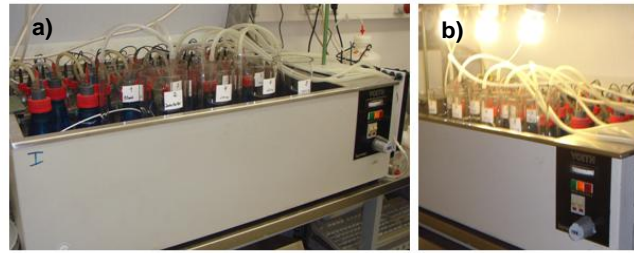


Abb. 2: Versuchsaufbau zum Nitrifikationshemmtest:
a) Untersuchungen mit Ag- bzw. ZnO-Nanopartikeln,
b) Untersuchungen mit TiO₂-Nanopartikeln

Alle Nanopartikel wurden in Konzentrationen von 50 bis 1000 mg/kg Trockensubstanz (TS) getestet. Jede Nanopartikelart wurde in 5 unterschiedlichen Konzentrationen eingesetzt. Als Kontrollen dienten ein Ansatz ohne Nanopartikel (Blindwert) sowie ein Referenzinhibitoransatz mit nitrifikationshemmendem Allylthioharnstoff. Die Konzentrationen an Ammonium-, Nitrat- und Nitrit-Stickstoff in den Proben wurden beim Versuchsstart sowie nach 4h und 24h bestimmt. Der Belebtschlamm wurde zusätzlich mikroskopisch untersucht, um mögliche Änderungen in der Belebtschlammbiozönose festzustellen.

Ergebnisse und Diskussion

Laborkläranlagen

Bei der Dosierung von Nanopartikeln im umweltrelevanten Konzentrationsbereich wurden keine Hinweise auf eine Hemmung der Reinigungsleistung der Kläranlagen gefunden. Bei den mikroskopischen Untersuchungen des Belebtschlammes konnte kein Einfluss von Nanopartikeln auf die Zusammensetzung der Belebtschlammbiozönose festgestellt werden. Für alle Prüfansätze wurden über den gesamten Versuchszeitraum sehr gute Abbauleistungen gemessen. Kohlenstoffverbindungen (CSB, BSB5, DOC) wurden zu 95-99% und Stickstoffverbindungen zu 75-77% eliminiert (Abbildung 3). Unterschiede zwischen Prüfanlagen und Kontrollanlage, die auf eine biozide Wirkung der Nanopartikel hinweisen würden, waren nicht festzustellen.

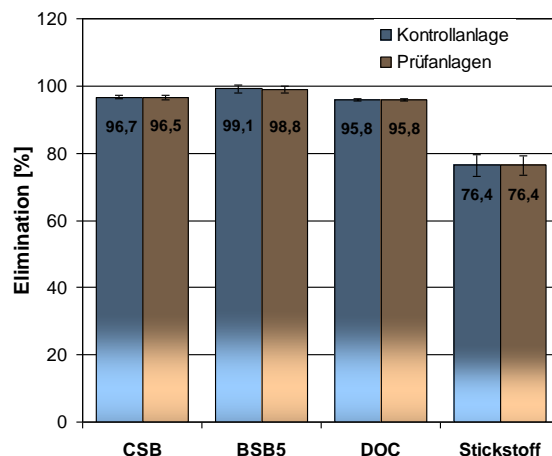


Abb. 3: Elimination von Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen in Laborkläranlagen während der Dosierung von Nanopartikeln

Der Befund, dass keine toxischen Wirkungen beobachtet wurden, kann möglicherweise damit erklärt werden, dass Nanopartikel an ihren Oberflächen verschiedene Stoffe wie Huminstoffe oder Silikate adsorbieren können. Dies führt zu einer Inaktivierung der Partikeloberfläche. Des Weiteren können Nanopartikel in Kläranlagen Aggregate bzw. Agglomerate bilden [12, 13] wodurch die Wahrscheinlichkeit abnimmt, dass Organismen mit einzelnen Nanopartikeln in Kontakt kommen bzw. diese resorbieren. Freigesetzte Ionen von Silber und Zink können im Kläranlagenmilieu sehr schnell schwerlösliche Chloride und Sulfide bilden, wodurch sich die Toxizität ebenfalls verringert.

Betrachtet man die Verteilung von Silber, Zink und Titan in den Kläranlagen, so werden ca. 82-88% der zudosierten Stoffe im Klärschlamm zurückgehalten, ca. 5-9% gelangen in den Kläranlagenablauf (Abbildung 4).

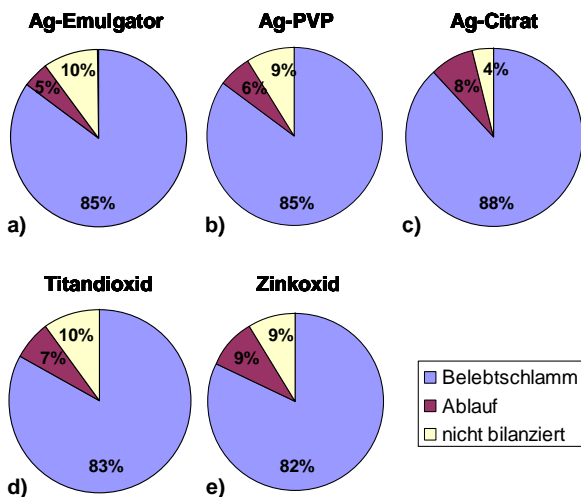


Abb. 4: Silber-, Titan- bzw. Zinkbilanz der biologischen Reinigungsstufe während der Dosierung von Nanopartikeln: a) Ag-Emulgator b) Ag-PVP, c) Ag-Citrat, d) TiO₂, e) ZnO.

Es zeigt sich, dass im Ablauf viel geringere Mengen an Silber, Titan und Zink enthalten sind als im Klärschlamm. Zu vermuten ist, dass Nanopartikel an Belebtschlammflocken gebunden vorliegen und in größeren Mengen mit dem Klärschlamm aus dem System ausgetragen werden. Somit können nur geringe Mengen an Nanopartikeln mit dem Ablauf in die Gewässer gelangen. Dagegen kann die landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm zu größeren Einträgen von Nanomaterialien in Ackerböden führen mit der Möglichkeit einer Anreicherung und Verlagerung in das Grundwasser.

Nitrifikationshemmtest

In Abbildung 5 sind die Ergebnisse zum Abbau von Ammonium-Stickstoff (NH₄-N) dargestellt. Die kurze Inkubationszeit des Nitrifikationshemmtests erlaubt nur die Bewertung der akuten Hemmung der Nitrifikationsleistung des Belebtschlammes durch Nanopartikel.

Die Messungen nach 4h Inkubationszeit ergaben keine Hinweise auf eine Beeinflussung der Nitrifikation durch Nanopartikel. Die Testansätze mit Nanopartikeln und die Kontrollen zeigten dabei keine Unterschiede im Nitrifikationsverlauf. Nach 24h Inkubationszeit wurde eine deutliche Nitrifikationshemmung in den Testansätzen mit hohen Konzentrationen an Nanosilber Ag-Emulgator bzw. an Ag-PVP (1000 mg/kg TS) festgestellt. In den realen Kläranlagen erreichen die Silbergehalte in Klärschlämmen 25 bis 100 mg/kg TS [8,14]. In diesem Konzentrationsbereich sind aufgrund unserer Untersuchungen akute Nitrifikationshemmungen nicht zu erwarten. Die Citrat-beschichteten Ag-Nanopartikel zeigten keine hemmende Wirkung, was darauf hinweist, dass die Oberflächenbeschichtung die Eigenschaften und das Verhalten von Nanopartikeln in den Kläranlagen beeinflussen kann. In den Testansätzen mit Nano-TiO₂- bzw. Nano-ZnO wurden im Konzentrationsbereich bis 1000 mg/kg TS keine Wirkungen auf die Nitrifikationsprozesse festgestellt. In den Ansätzen mit Nitrifikationsinhibitor war erwartungsgemäß eine deutliche Hemmung der Nitrifikation festzustellen.

Danksagung

An Luise Wöfle, Ursula Rexer, Martina Oberreit, Claudia König, Friedrich Rehberger und Gottfried Forster geht unser herzlicher Dank für die tatkräftige Unterstützung. Wir danken dem Bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Gesundheit für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] BUND-Broschüre (2010): Nanosilber - der Glanz täuscht.
- [2] Woodrow Wilson Database, <http://www.nanotechproject/consumerproducts.org>
- [3] Greßler, S., Gaszo, A., Simko, M., Fiedeler, U., Nentwich, M., (2009): Nanotechnologie in Kosmetika, Nano Trust Dossier, Nr. 8, Wien.
- [4] Sachverständigenrat für Umweltfragen (2011): Vorsorgestrategien mit Nanomaterialien, Sondergutachten, Berlin.
- [5] Henglein, A., Giersig, M. (1999): Formation of colloidal silver nanoparticles: capping action of citrate, J. Phys. Chem. B, 103, 9533.
- [6] Zhang, Z., Zhao, B., Hu, L. (1995): PVP protective mechanism of ultrafine silver powder synthesized by chemical reduction method, Solid State Chem., 121,105.
- [7] Schafer, M. M., Overdier, J. T., Armstrong, D. E. (1998): Removal, partitioning, and fate of silver and other metals in wastewater treatment plants and effluent receiving streams. Environ. Toxicol. Chem., 17, 630.
- [8] Kemper, M. (2008): Umweltexposition von biozidem Silber aus Produkten, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH).
- [9] IWAG-Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft (2008): Optimiertes Stoffflussmonitoring für die Abwasserentsorgung Wiens (OSMA-

- Wien); Endbericht Phase C; Technische Universität Wien und Geo Partner AG Umweltmanagement, Zürich.
- [10] Zessner, M. (1999): Bedeutung und Steuerung von Nährstoff- und Schwermetallflüssen im Abwasser. Wiener Mitteilungen Band 157. Dissertationsschrift an der Technischen Universität Wien.
- [11] Kiser, M.A., Westerhoff, P., Benn, T., Wang, Y., Perez-Rivera, J., Hristovski, K. (2009): Titanium nanomaterial removal and release from wastewater treatment plants, Environ. Sci. Technol., 43, 6757.
- [12] Howe, P. D., Dobson, S. (2002): Silver und silver compounds: environmental aspects. Concise International Chemical Assessment Dokument 44, World Health Organisation, Geneva.
- [13] Hotze, E. M., Rhenrat T., Lowry, G. V. (2010): Nanoparticle aggregation: challenges to understanding transport and reactivity in the environment, J. Environ. Qual., 39, 1909.

- [14] Bachmann, H. J., Candinas, T., Chassot, G. M., Herren, D., Kupper, T. (1999): Beobachtung des Stoffwechsels der Anthroposphäre im Einzugsgebiet ausgewählter Abwasserreinigungsanlagen. Forschungsprojekt SEA. Abwasserreinigungsanlagen (SEA), Forschungsanstalt für Agrarökologie und Landbau, Institut für Umweltschutz und Landwirtschaft, Liebefeld, Bern.

Korrespondenzadresse

Dr. Marina Maier
 Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)
 Lazarettstr. 67, 80636 München
 Tel.: +49 (0) 89 92141513
 Fax.: +49 (0) 89 92141435

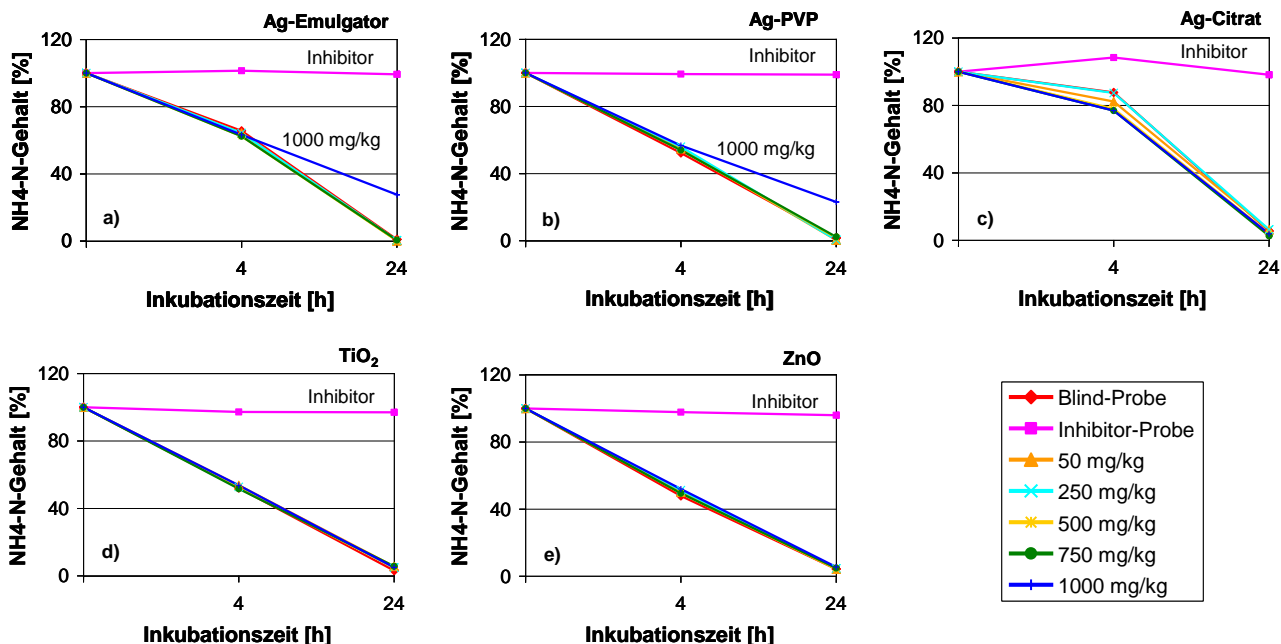


Abb. 5: Ergebnisse zum Abbau von Ammonium-Stickstoff bei der Durchführung des Nitrifikationshemmtests mit Nanopartikeln: a) Ag-Emulgator b) Ag-PVP, c) Ag-Citrat, d) TiO₂, e) ZnO