



GEFÖRDERT VOM

Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

UMSICHT



Universität Bremen

**Umschätzung der
Umweltgefährdung durch
Silber-Nanomaterialien: vom
chemischen Partikel bis zum
technischen Produkt**

Grundlegendes Verständnis

Partikeleigenschaften
Partikelverhalten
Wirkung unter verschiedenen
Bedingungen

Produktentwicklung und –marketing

Produkteigenschaften
Produktverhalten
Konkurrenz – Wettbewerb

Umweltsicherheit, Regulierung

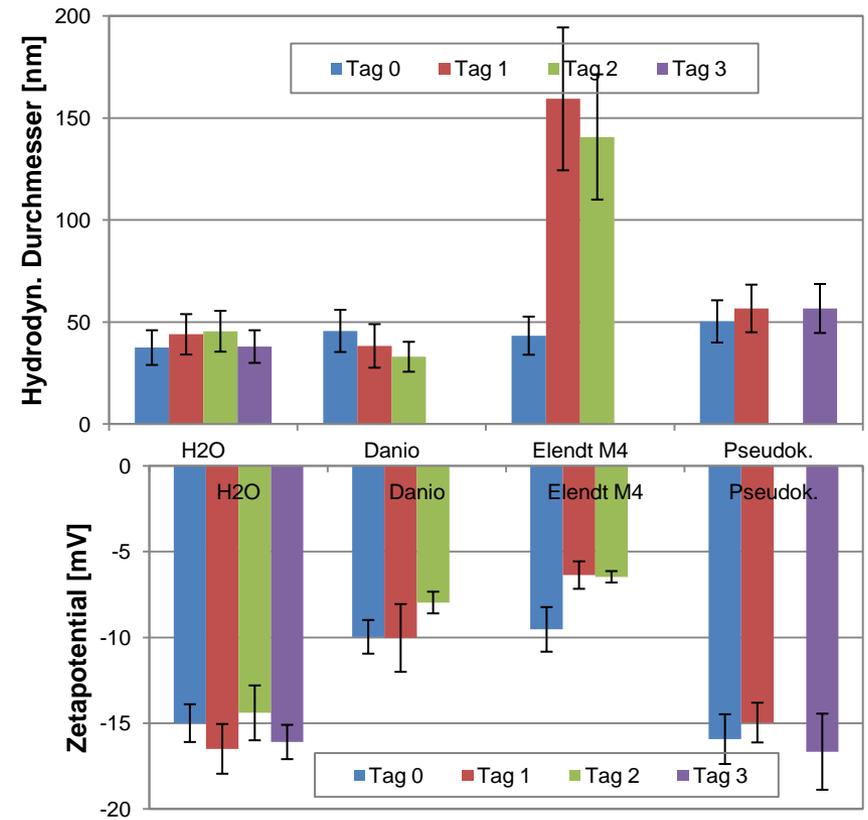
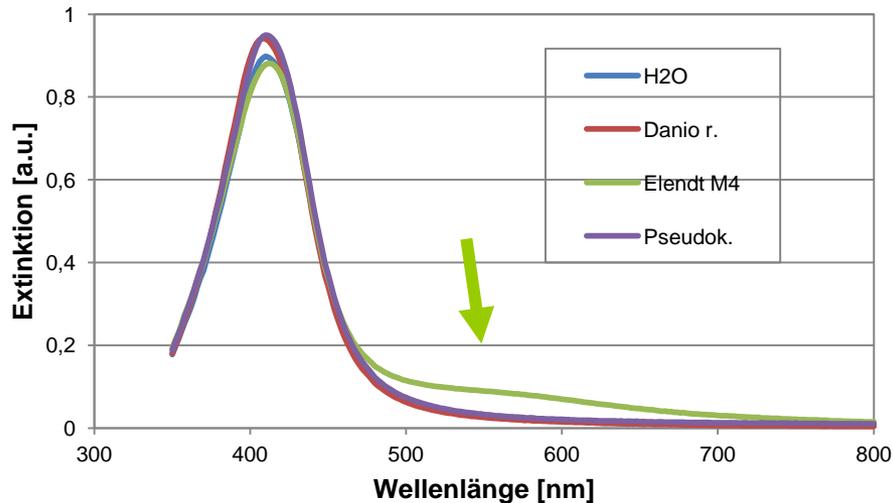
Produktstabilität
Partikelfreisetzung → Wirkung auf Gewässer,
Sediment und Böden
Produktentsorgung

1. Partikelverhalten

- Wie verhalten sich AgNP in **unterschiedlichen Testmedien**?
- Wie eignen sich verschiedene **Methoden** zur Charakterisierung?
- Bestehen Unterschiede zwischen verschiedenen **Partikelarten**?
- Lässt sich die Löslichkeit von Ag^+ in verschiedenen Medien **berechnen**?
- Spiegelt sich dies im Wirkungstest wider?

NM300K in verschiedenen Medien

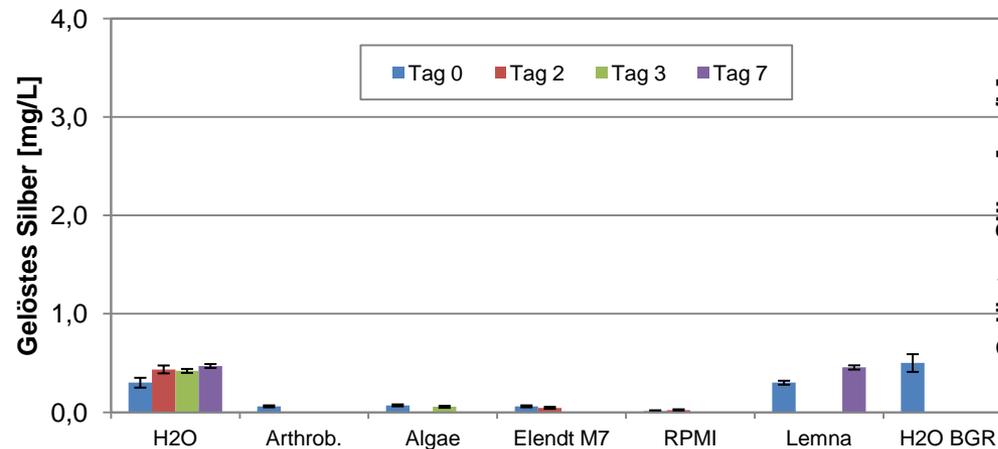
- DLS
- Zetapotential
- UV/VIS



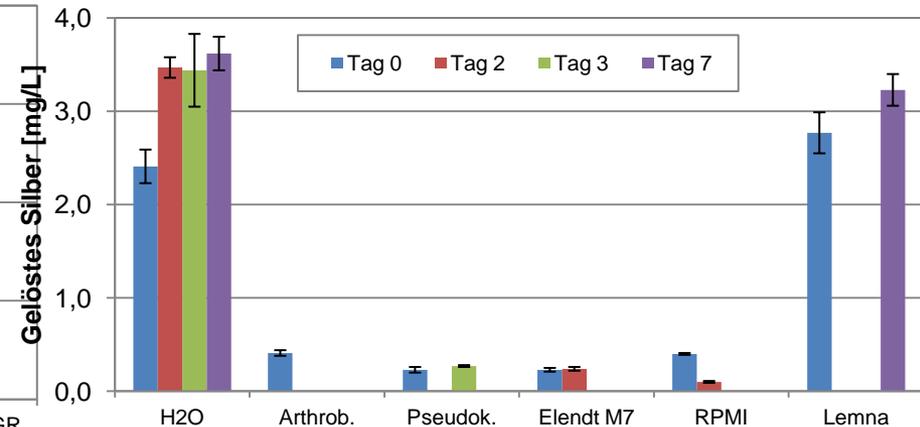
Gelöstes Silber

- Je 10 mg Ag/L; **Ultrafiltration** (3 kD \approx 3 nm) und **GF-AAS**

NM 300K



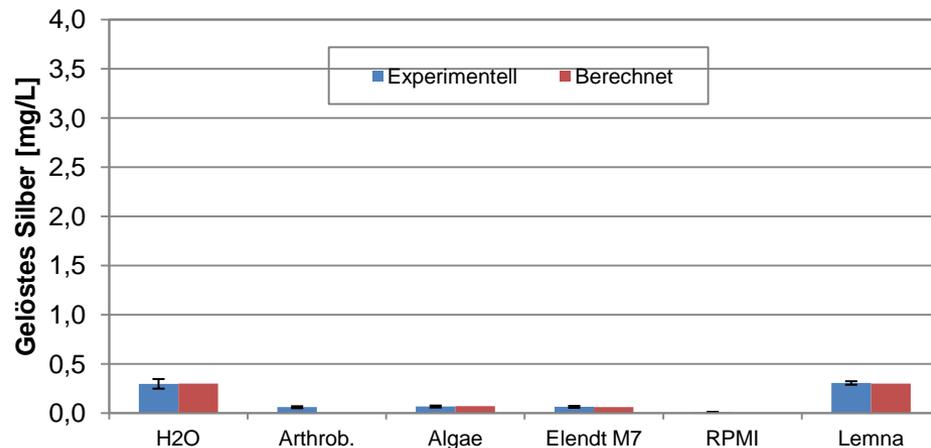
TiO₂/Ag₂O (5 Mol% Ag)



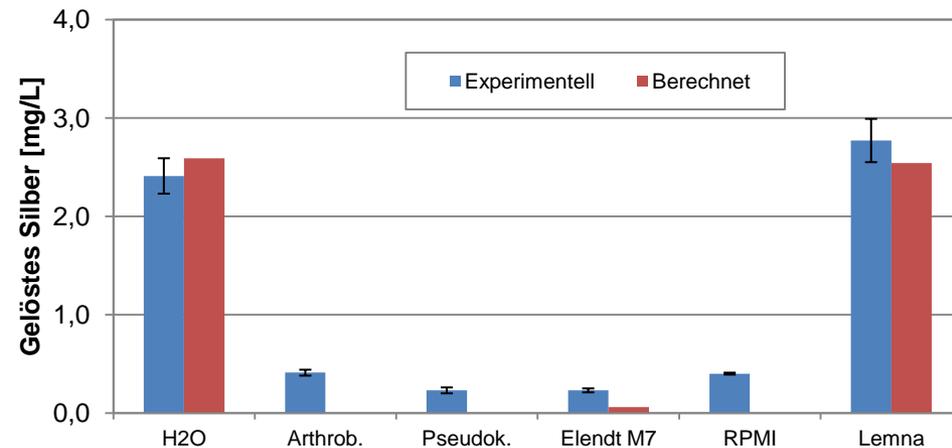
Gelöstes Silber

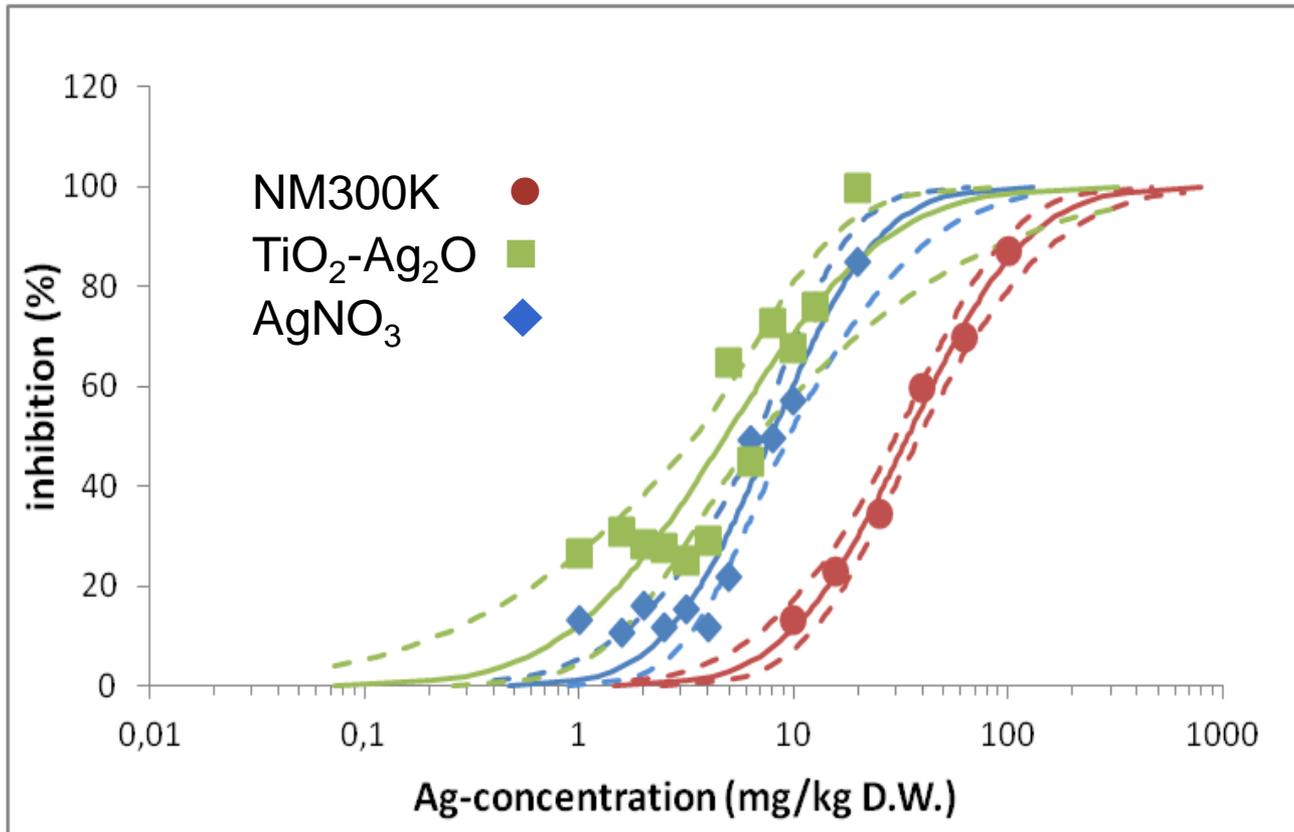
- Numerische Speziation mit PHREEQC

NM 300K



TiO₂/Ag₂O (5 Mol% Ag)





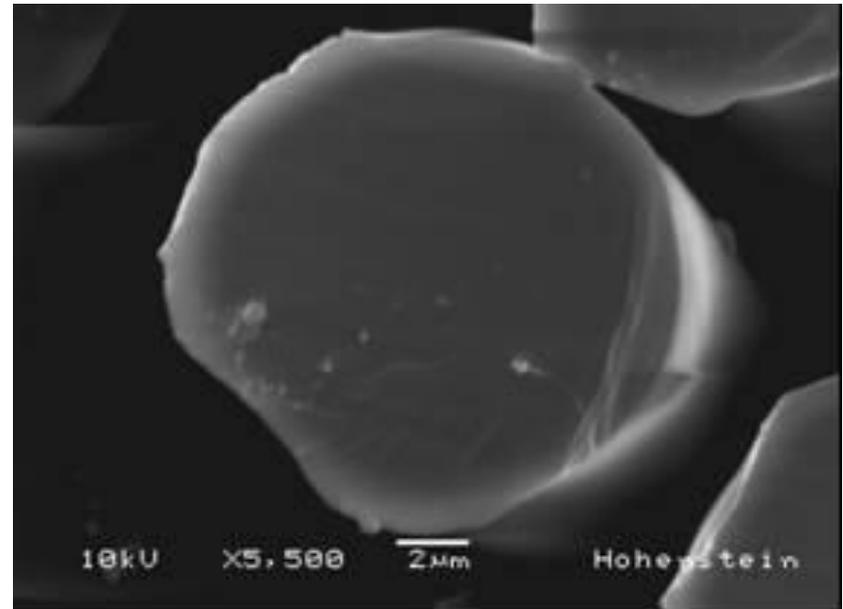
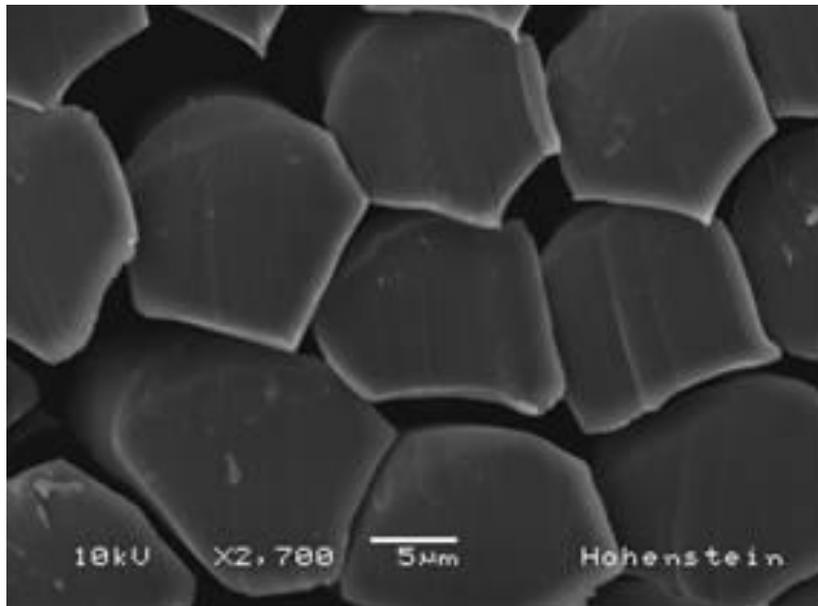
Beispiel:

Arthrobacter globiformis

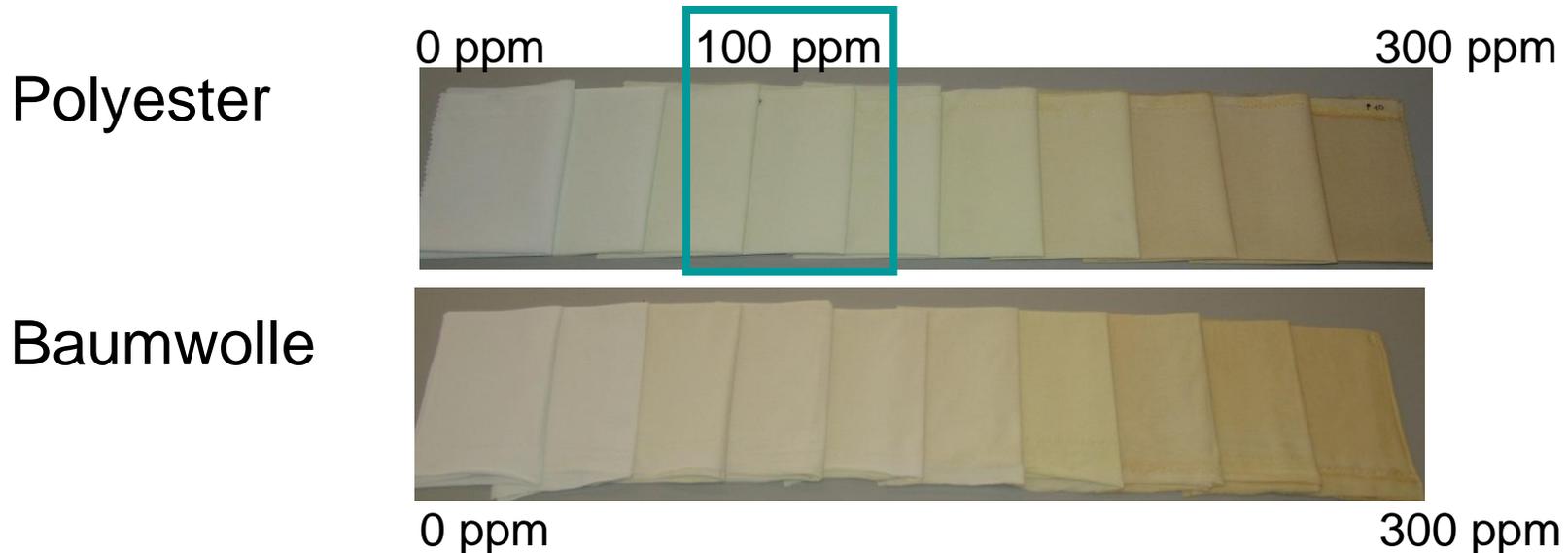
2. Produktentwicklung

- Wie lassen sich **verschiedene Textilien** ausrüsten?
- Wird Nanosilber aus Textilausrüstungen **herausgewaschen**?
- Wie wirkt sich die **Art der Ausrüstung** aus?
- Wo im **Waschprozess** wird das Silber nachgewiesen?

- Untersuchung von Produkt (Wischtuch)
- AgNP in Polyester-Faser eingebunden



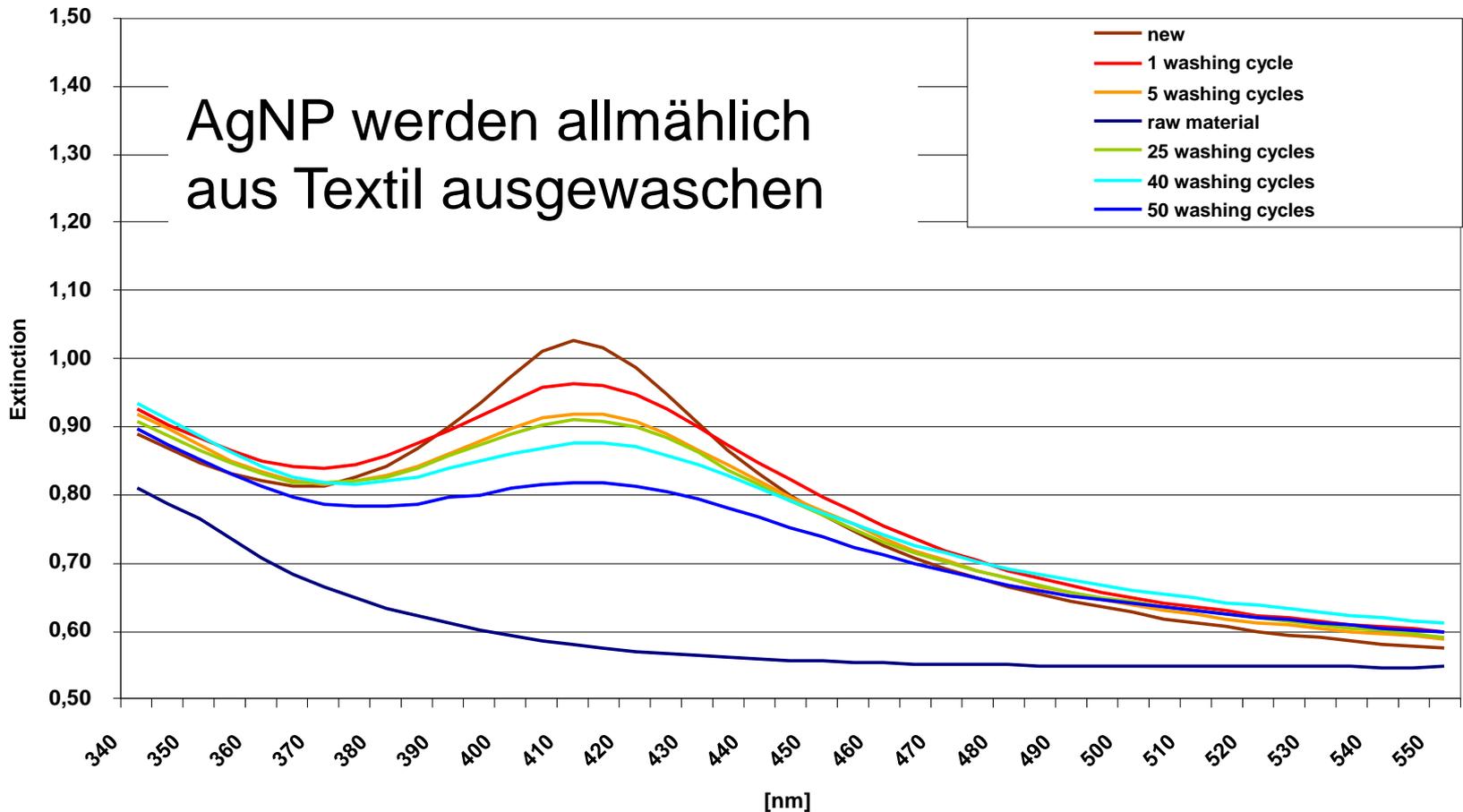
AgNP in unterschiedlichen Konzentrationen unter Verwendung von Bindersystemen (z.B. auf Sol-Gel-, Polyurethan-, Polyacrylat-Basis)



→ Konzentrationsabhängige Verfärbung

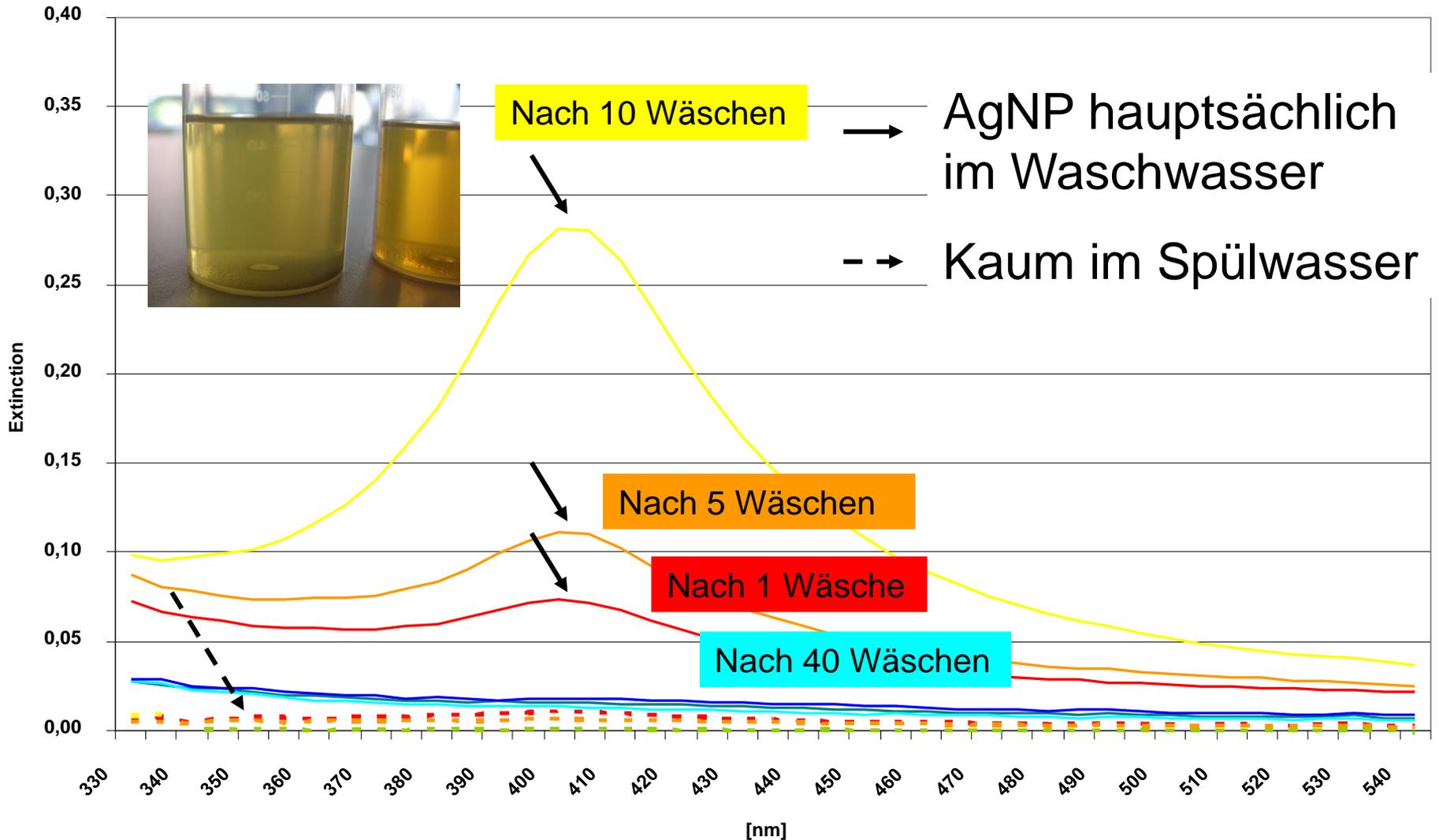
Nachträgliche Ausrüstung mit 100 mg AgNP /kg Textil (mittlere Konzentration)

Polyester (100ppm) Washtemperatur 60°C



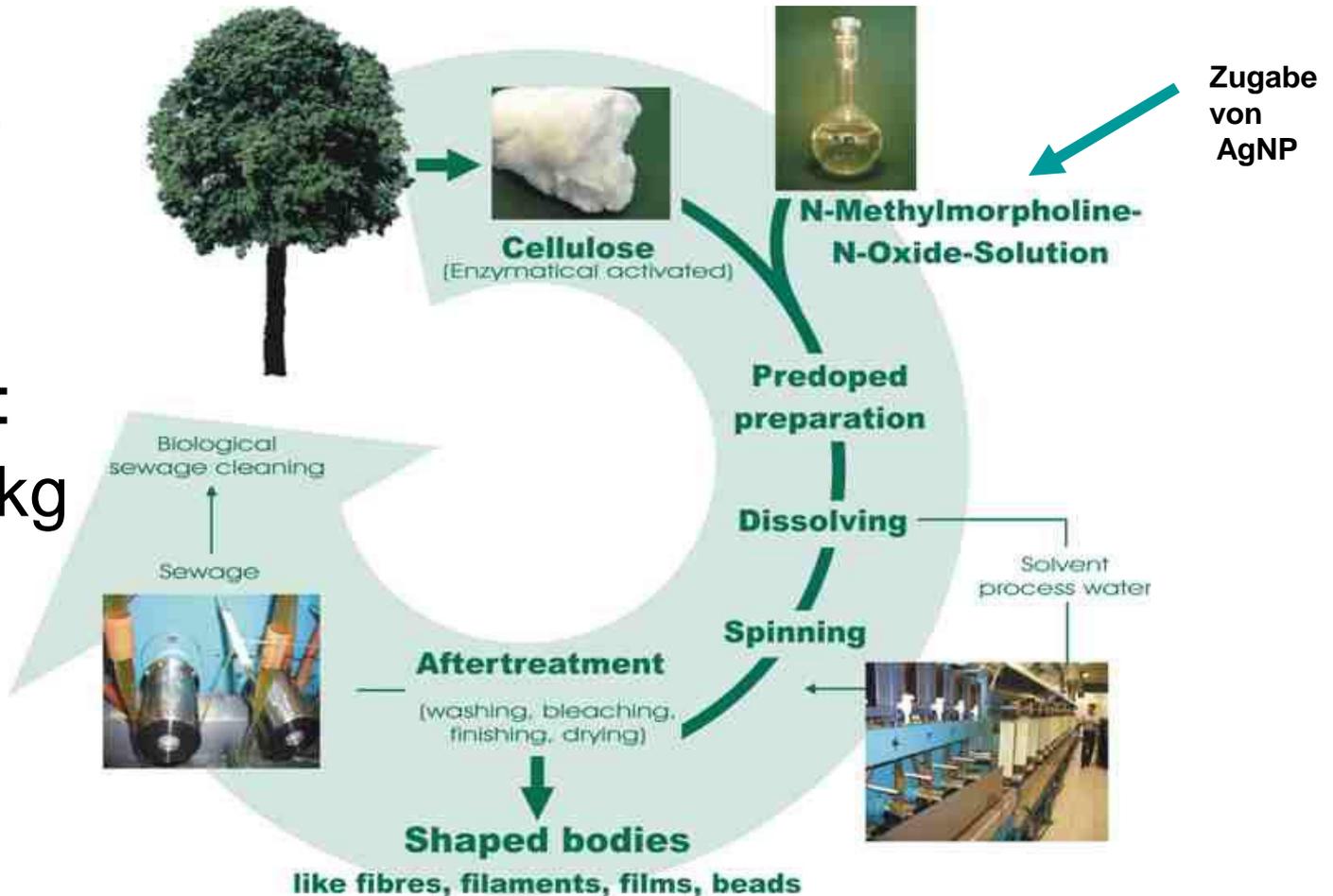
Waschversuche

Nachträgliche Ausrüstung mit 100 mg AgNP /kg Textil (mittlere Konzentration)



Alternative

Mischfaser
Ausrüstung:
160 mg Ag/kg



- Neuware 160 mg/kg
- Nach 1 Waschzyklus 161 mg/kg
- Nach 2 Waschzyklen 153 mg/kg
- Nach 3 Waschzyklen 157 mg/kg
- Nach 4 Waschzyklen 153 mg/kg

Durchführung im Labomat (550 ml Edelstahlbecher mit 25 Stahlkugeln)
1 Waschzyklus entspricht 5-10 normalen Waschzyklen

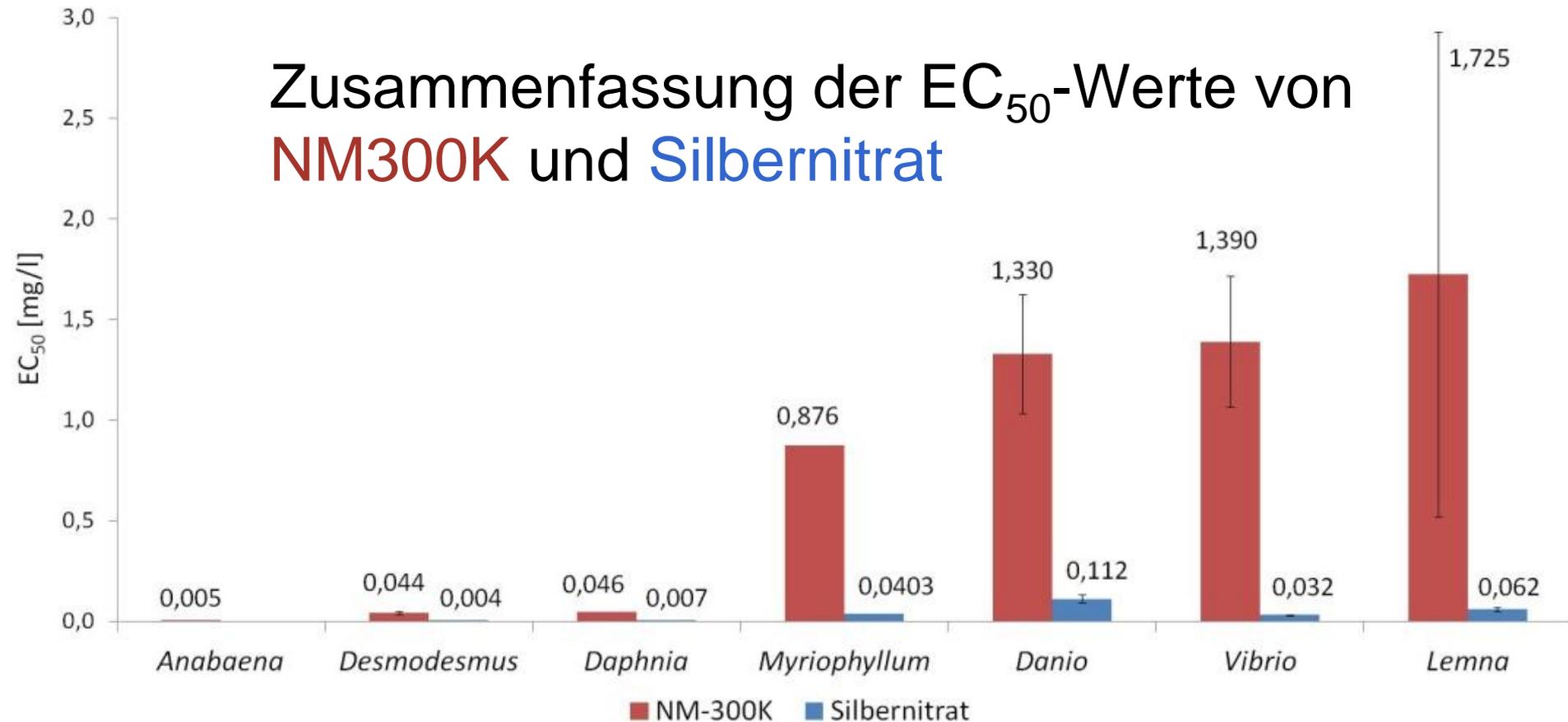
→ sehr gute Waschpermanenz

- Keine AgNP im Wasch- und Spülwasser

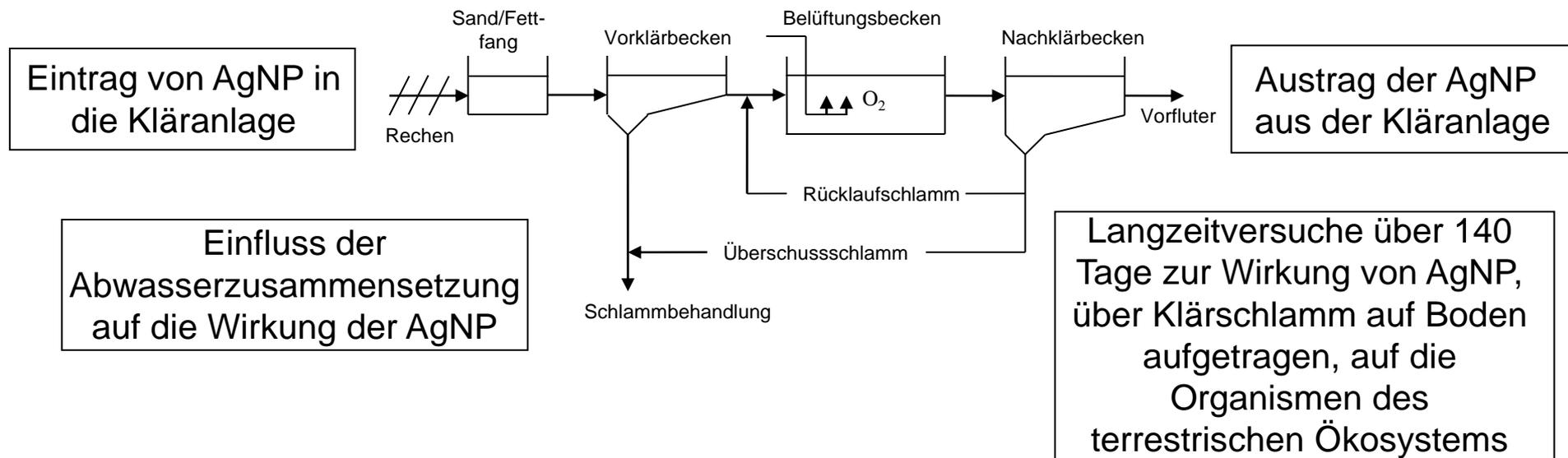
3. Umweltsicherheit

- Wie unterscheiden sich **verschiedene Testsysteme** in ihrer Empfindlichkeit?
- Wie beeinflussen **Vorgänge in der Kläranlage** das Partikelverhalten?
- Wie mobil sind **Partikel in Böden**?
- Welche Aussagen liefern **Langzeitversuche**?

Zusammenfassung der EC₅₀-Werte von NM300K und Silbernitrat



1. Untersuchung nach Richtlinie - Wirkung von AgNP in terrestrischen Testsystemen und auf Mikroorganismen des Klärschlammes
2. Realistisches Nutzungsszenario – Einsatz von Klärschlamm, der mit AgNP kontaminiert war, als landwirtschaftlicher Dünger



AgNP in der Kläranlage

- Zusammensetzung des Umgebungsmediums bzw. des Abwassers ist entscheidend
- Bei einer **Reduktion von potentiellen Liganden** aus dem Klärschlamm ist von einer **erhöhten Sensitivität** der Mikroorganismen des Klärschlammes auf Schadstoffe auszugehen



Kläranlagensimulationen

- Bei umweltrelevanten Konzentrationen verbleiben **> 90% der AgNP im Klärschlamm** und gelangen nicht in den Vorfluter
- Es konnten Hinweise darauf gefunden werden, dass auch NM300K mit Schwefelquellen reagiert und Ag_2S bildet



- **Vorbehandlung von Klärschlamm**, vor Ausbringung auf das Feld, kann **die längerfristige Wirkung von NM300K beeinflussen**
- Die **Faulung** von Klärschlamm **kann zu einer Detoxifizierung** von AgNP **führen**
- Weitere Untersuchungen sind zur **Untermauerung** notwendig



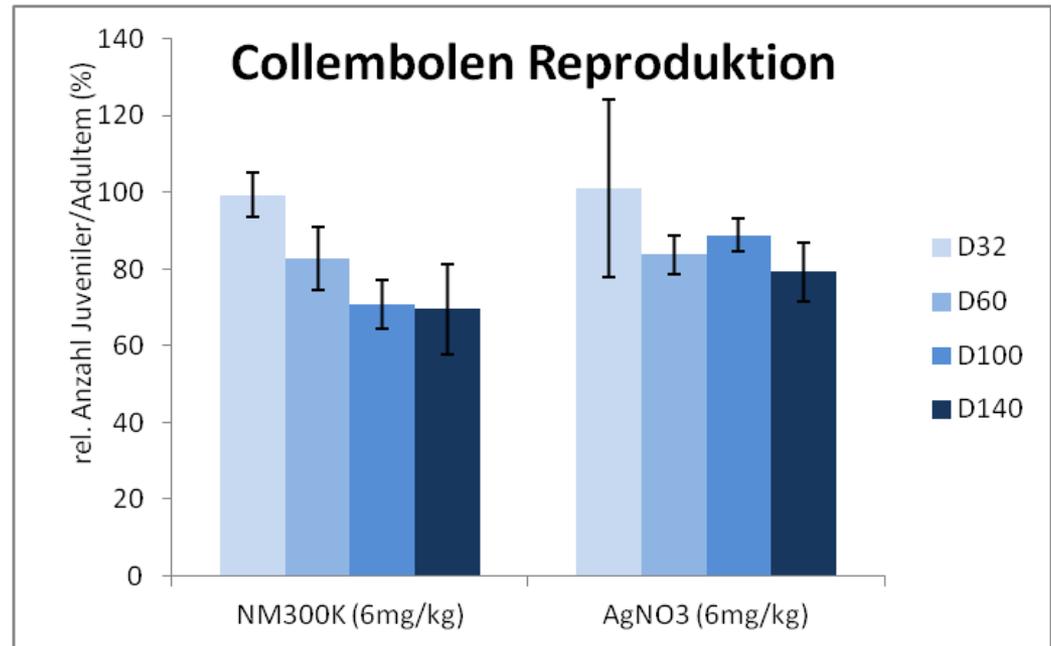
Boden-Klärschlamm-Gemische

- An Klärschlamm gebundene AgNP (NM300K) entfalten **nach Abbau des Klärschlammes im Boden wieder die Wirkung von reinem NM300K**
- Diese Aussage gilt nur für entwässerten, nicht gefaulten Klärschlamm



Simulations- und Langzeitversuche

liefern wichtige Informationen für eine umweltrelevante Risikoabschätzung von AgNP

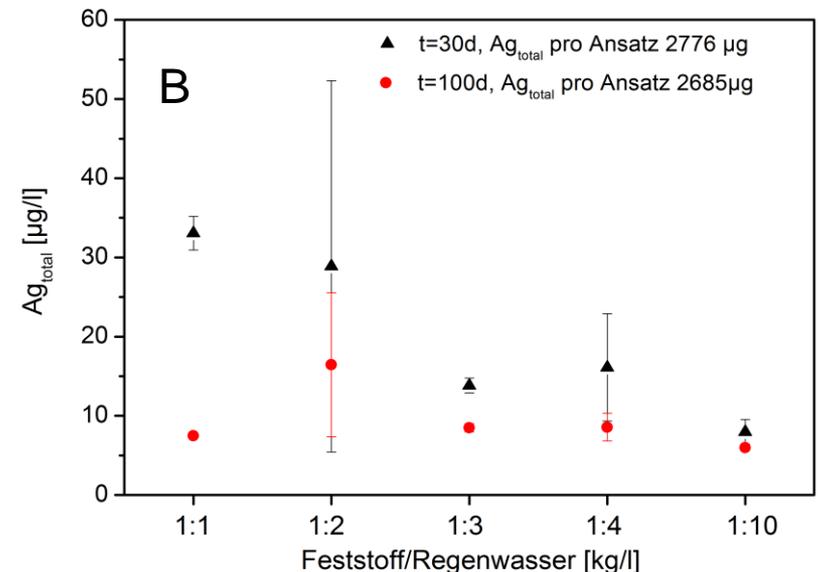
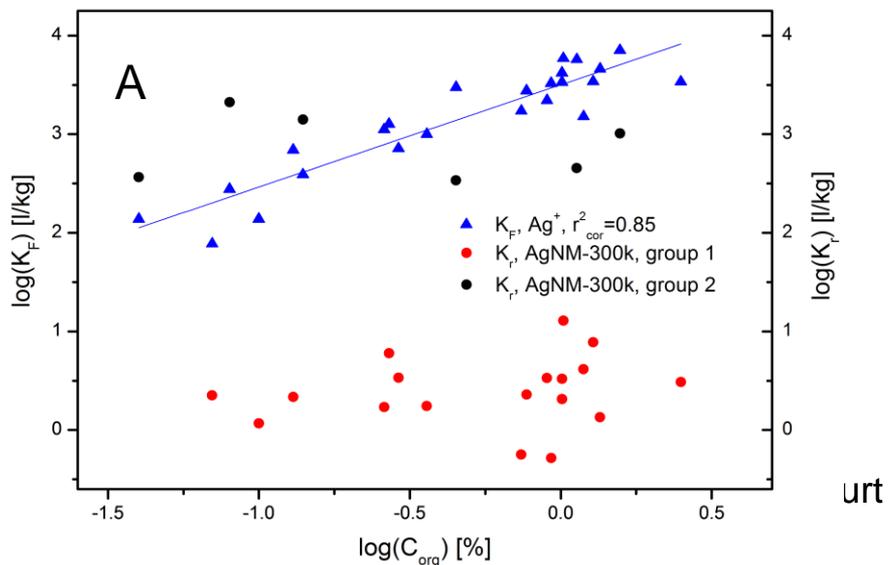


A Retention in typischen deutschen Böden (n=24)

- Mehrzahl der Böden (n=18) zeigt geringe „batch retention“
 ➔ Mobilität in Böden ist möglich

B Retention in einem gespikten Boden-Klärschlamm-Gemisch

- Laborkläranlage ➔ Klärschlamm + Boden ➔ Säulenversuch (n=1)
- Geringe Freisetzung (t=30d), Freisetzung nicht nachweisbar (t=100d)



- Unsicherheitsfaktor Produktdaten: Exposition über den Gesamtmarkt ist *de facto* nicht kalkulierbar
- Unterscheidung von AgNP und Ag⁺ für die Umweltrisikoprüfung nicht sinnvoll (vielfältige Modifikation in der Umgebung)
- Entsorgungspfad – nicht Teil von UMSICHT – ist zu berücksichtigen
- Szenarien zur Akkumulation aus aktuellen Konzentrationen im Belebtschlamm

Weitere Kernaussagen (09/2012) siehe



www.umsicht.uni-bremen.de

Forschung



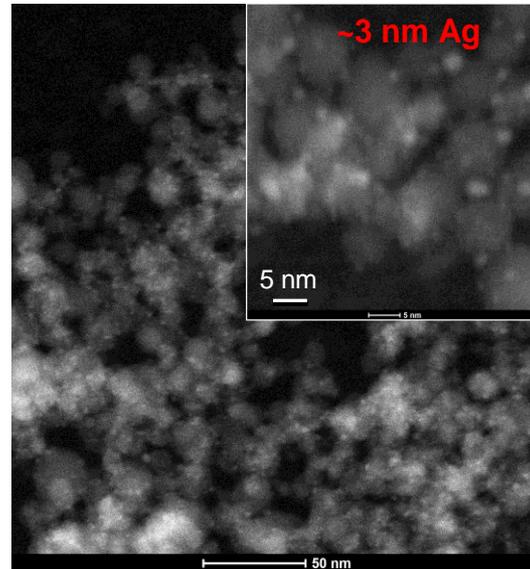
Regulierungs- und Bundesbehörden

Industrie

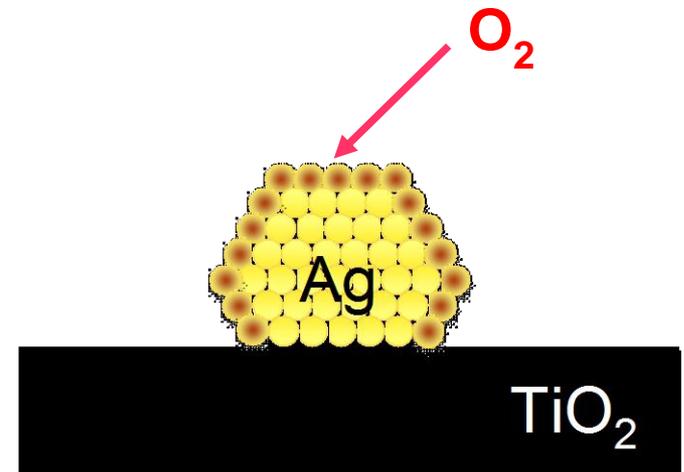


5 Mol%-Ag-Nanopartikel auf TiO₂-Trägern

Flammen-Spray-Pyrolyse



- „Aktive Oberfläche“
- Oxidationszustand variabel



Ergebnisse

- niedrige Mobilität von Ag^+ in Oberböden ($\log K_f = 2,7-4,1$)
- hohe Mobilität von AgNM-300K in Böden (Referenz Ag^+)

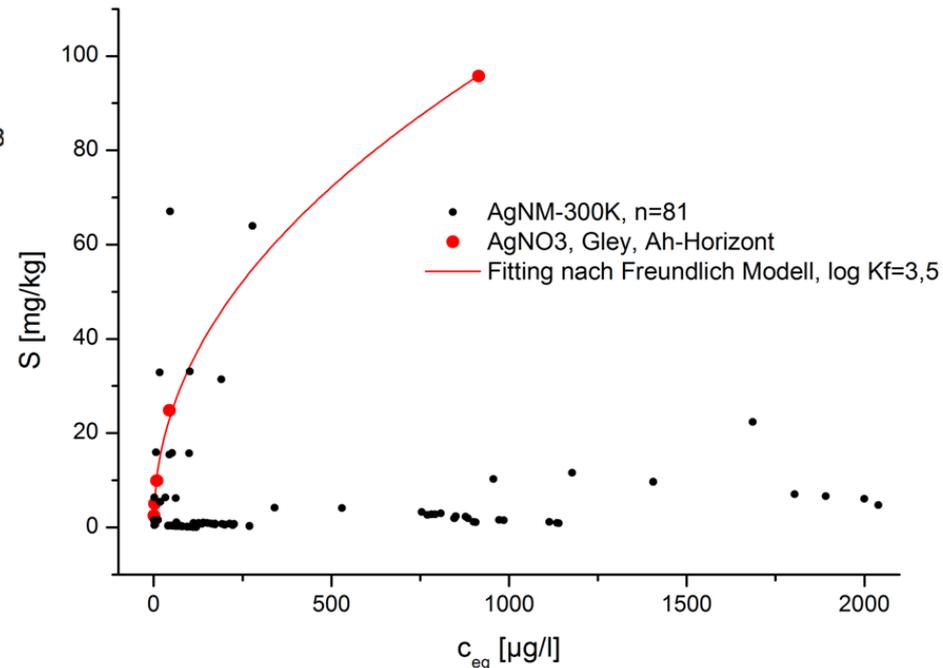
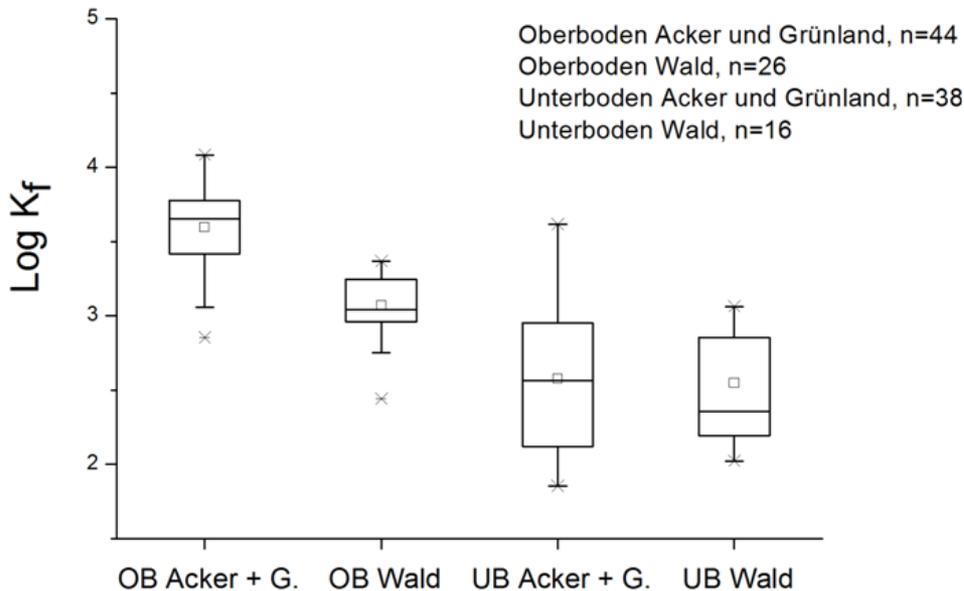


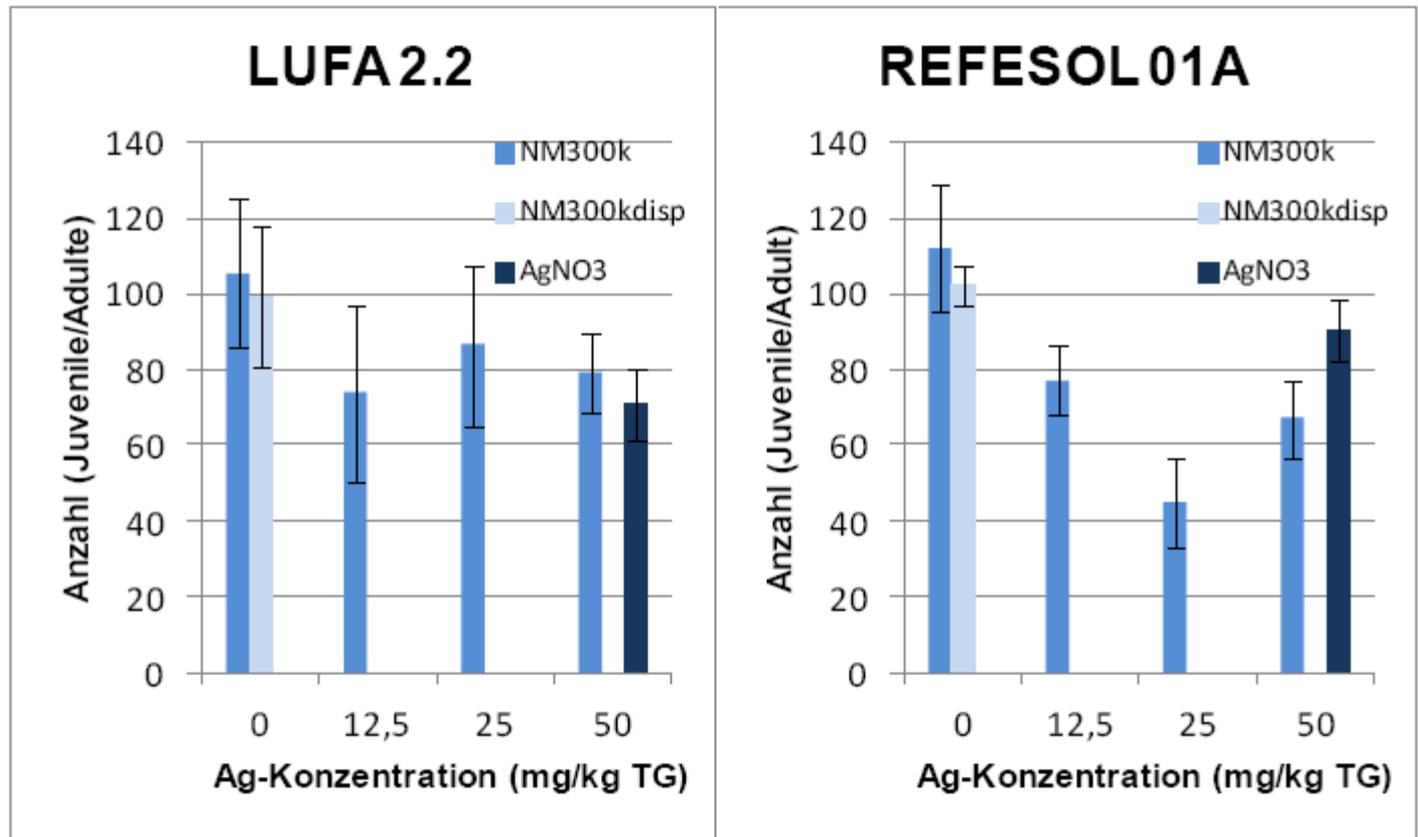
Abb. 3: Spanne der K_f -Werte (Freundlich Modell) für AgNO_3 in Ober- und Unterböden. **Abb. 4:** Mobilität von AgNM-300k in Böden.

Reproduktion von Collembolen (*Folsomia candida*)



Miniaturisiertes
Testsystem:

Modifikation für
Nanopartikel



Ziel

Betrachtung der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung: Wie wirken an Klärschlamm sorbierte Ag-NP langfristig auf die Aktivität der Bodenmikroflora unter Berücksichtigung des Abbaus von Belebtschlamm (BS)?

Durchführung

Klärschlamm: beaufschlagt (Modellkläranlage)

Messzeitpunkte: 11/32/60/100 und 180 Tage

Messsysteme: Ammoniumoxidation nach ISO 15685
C-Transformation nach OECD 216

Konzentrationen

1,6 / 3,4 mg Ag /kg TM Boden (für Ag-NP)

2,1 / 4,0 mg Ag /kg TM Boden (für AgNO₃)

Entspricht: ~ 1000/2000 mg/kg TM BS
(Real: ca. 10 – 100 mg/kg TM BS; Tendenz steigend)



Ergebnis

1. Konzentrationsabhängige Wirkungen auf die Nitrifikanten
2. Einheitliche, nicht konzentrationsabhängige Wirkung auf die Atmungsaktivität der Mikroorganismen

Schlussfolgerung

Sorbierte Ag-NP können freigesetzt werden und Wirkung entfalten

→ Auswirkungen auf die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung nicht auszuschließen, aber:
Umweltkonzentration ist zu berücksichtigen



Auszüge

- Sehr viel Detailarbeit in der Methodik erforderlich
- Generelle Aussagen zu AgNP nicht möglich
- Genaue Spezifikation von Testrichtlinien erforderlich
- Chronische Effekte verstärkt untersuchen
- Reproduzierbare Textilausrüstung schwierig

Vollständige Fassung siehe:



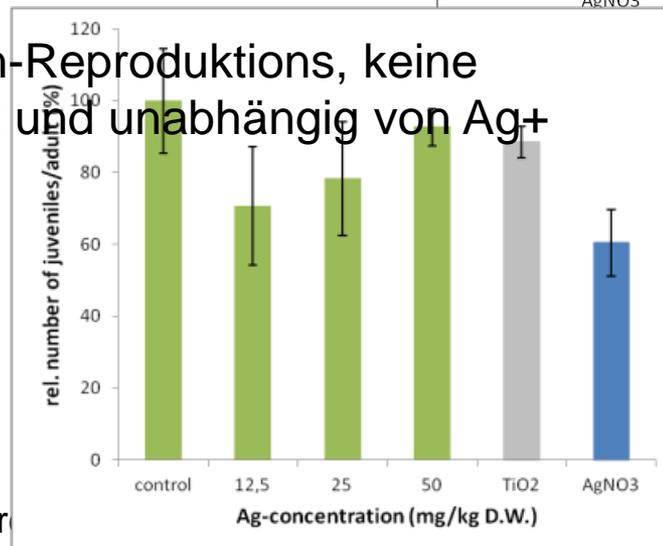
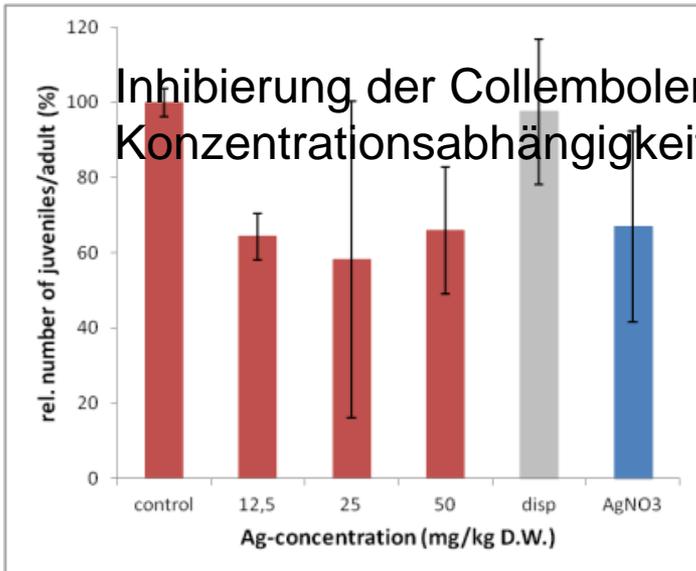
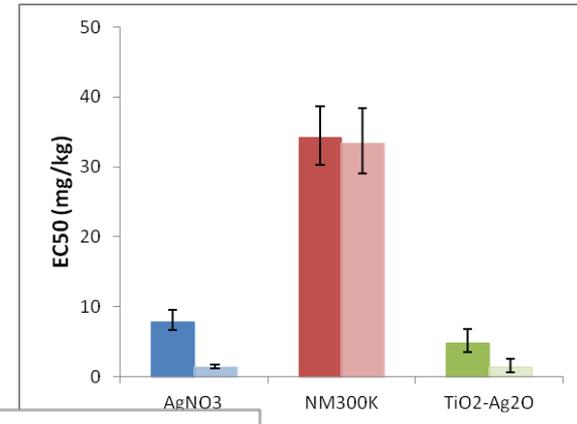
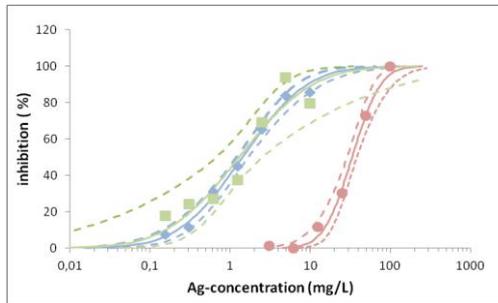
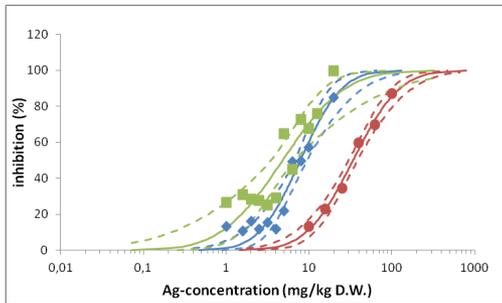
www.umsicht.uni-bremen.de

Clustertreffen Frankfurt 14.-15. Januar 2013

1. Grundsätzlich erfordert der Umgang mit Silbernanopartikeln noch sehr viel Detailarbeit in der Methodenentwicklung. Dies beginnt schon bei scheinbar einfachen Arbeiten wie der Analytik des Gesamtsilbergehalts in verschiedenen Matrices und Testmedien. Besonders wichtig sind Methoden, die eine Differenzierung zwischen Effekten erlauben, die durch Silber in partikulärer Form entstehen oder durch die gelöste Form hervorgerufen werden..
2. Es ist nicht möglich – und dies gilt für alle Nanopartikel und Nanomaterialien – generelle Aussagen zu Silbernanopartikeln zu machen. Verhalten und Wirkung hängen ganz entscheidend von den Eigenschaften der (auf vielfältige Art herstellbaren) Partikel wie Größe, Form, Oxidationsstufe oder Oberflächenbeschichtung ab. Dies ist insbesondere auch im Zusammenhang mit Referenzmaterialien aller Art zu bedenken.
3. Jede einzelne Partikelart verhält sich je nach den Umgebungsbedingungen völlig unterschiedlich. Entscheidend ist dabei, ob und wie fest die Partikel in eine Matrix eingebunden sind (z.B. in eine Textilfaser), in welchem Ausmaß aus den Partikeln über die Zeit Silberionen freigesetzt werden und wie deren weiteres „Schicksal“ in der Umgebung ist. Dieses wiederum hängt von deren chemischen und physikalischen Eigenschaften ab (z.B. Fällreaktionen mit anderen Ionen, Agglomeration der Partikel oder Bindung an Bodenpartikel).
4. Wegen des noch unzureichend verstandenen Agglomerations- und Sorptionsverhaltens der Partikel müssen bei der Applikation in die Testmedien oder Böden die entsprechenden Richtlinien genauer spezifiziert werden (z.B. Lagerungsbedingungen und Standzeiten der Stammlösungen, Applikationsverfahren, Medium, in dem die Verdünnungsreihen angesetzt werden, Reinigung mehrfach verwendeter Reaktionsgefäße usw.).
5. Für regulatorische Zwecke ist ein an Schlüsselparametern orientiertes, pragmatisches Vorgehen beim Testen der Vielzahl der Partikelvarianten die einzig machbare Lösung. Solche Schlüsselparameter sind z.B. Größe und Zetapotential der Partikel, Freisetzungskinetik von Ionen aus den Partikeln und Oberflächenfunktionalität/Oxidationsstufen bei metallischen Partikeln.
6. Aufgrund der von nicht partikulären Verbindungen grundsätzlich abweichenden Reaktionskinetik von AgNP sollten bei deren Testung verstärkt chronische Effekte untersucht werden. Dies beinhaltet Langzeitversuche und Alterungsversuche unter möglichst realitätsnahen Bedingungen. Berücksichtigt werden sollten dabei auch bisher in Standardtests nicht oder kaum berücksichtigte Endpunkte wie Bioakkumulation und -magnifikation über lange Zeiträume, Häutung o.ä..
7. Die Ausrüstung von Textilien mit Silbernanopartikeln kann auf sehr vielfältige Weise erfolgen. Je nach Faser- und Aufbringungsart kann es schwierig sein, Gewebe reproduzierbar mit vereinzelt Nanopartikeln auszurüsten, insbesondere bei sehr hohen Partikelkonzentrationen.
8. Entsprechend der Vielfalt der Ausrüstungstechniken ist auch die antimikrobielle Wirksamkeit dieser Textilien unterschiedlich – sie kann zwischen sehr hoch und praktisch unwirksam angesiedelt sein.
9. Eine genaue Analytik ist unerlässlich – niedrige Wiederfindungsraten der OECD-Standardpartikel (NM-300K) können die Einschätzung der Toxizität von Ag-NP in Aggregatform verfälschen.

- 10. NM300K ist in den meisten Böden deutlich mobiler als Silbernitrat. Das Material ist für Mobilitätsstudien in Böden geeignet.
- 11. Ag-NP auf TiO₂ aus Hochtemperaturpyrolyse als Trägermaterial auf Textilfasern wirken antimikrobiell – allerdings lässt sich auch mit TiO₂ allein antimikrobielle Wirksamkeit erzeugen.
- 12. Das meiste im Gebrauch von mit nano-skalgem und sonstigem Silber ausgerüsteten Textilien freigesetzte Silber bleibt am Klärschlamm hängen, landet bei landwirtschaftlicher Verwertung also letztlich im Boden. Aktuell ist Silber nicht in der Klärschlammverordnung erfasst.
- 13. Grundsätzlich kann ein Teil des Ag in Oberflächengewässer sowohl aus Kläranlagen als auch aus Böden eingetragen werden.
- 14. Versuche in Böden haben gezeigt, dass Silber nicht abbaubar ist, also überwiegend im Boden akkumuliert.
- 15. Für die Ermittlung von Grenzwerten in Böden können die Wirkschwellen aus standardisierten Tests genutzt werden.
- Planung der Risikoabschätzung
- 16. Auf dieser Basis wird UMSICHT Szenarien zu Silbermengen im Klärschlamm ableiten. Ein exemplarisches Szenario wäre die Akkumulation nach wiederholter Ausbringung von Klärschlamm über 100 Jahre, basierend auf aktuellen Ag-Konzentrationen im Belebtschlamm.
- 17. Für Empfehlungen zur Umweltregulierung sind zu berücksichtigen a) Menge, b) Persistenz, c) Toxizität (Abgleich analog Liste prioritärer Stoffe für Oberflächengewässer)
- 18. Eine Unterscheidung zwischen nanopartikulärem und sonstigem Silber ist für die Umwelt-Risikoabschätzung nicht praktikabel: AgNP werden in realer Umgebung auf vielfältige Weise modifiziert.
- 19. Größter Unsicherheitsfaktor ist das Unwissen über Vorliegen von NP in Textilprodukten (wie auch anderen Produkten): die Exposition über den Gesamtmarkt ist de facto nicht kalkulierbar. Dennoch sollte zumindest die Marktsituation und –entwicklung berücksichtigt werden. Zahlen sind auch hierzu schwierig zu bekommen.
- 20. Der Entsorgungspfad wurde in UMSICHT nicht betrachtet, darf aber für die Risikoabschätzung nicht vergessen werden

Arthrobacter globiformis (Vergleich soil contact test und Wasser), EC 50 korreliert mit dem Anteil Ag+



NM300K ●
 TiO₂-Ag₂O ■
 AgNO₃ ◆