Auswirkungen von Nanomaterialien bei landwirtschaftlicher Verwertung von Klärschlämmen





Juliane Filser





GEFÖRDERT VOM



2010-2013



SI CH

Abschätzung der **UM** weltgefährdung durch Iber-Nanomaterialien: vom emischen Partikel bis zum echnischen Produkt



Zielsetzungen

Grundlegendes Verständnis

Partikeleigenschaften

Partikelverhalten

Wirkung unter verschiedenen

Bedingungen

Produktentwicklung und –marketing

Produkteigenschaften Produktverhalten Konkurrenz – Wettbewerb

Beispiel: Textilien

Umweltsicherheit, Regulierung

Produktstabilität

Partikelfreisetzung → Wirkung auf Gewässer,

Sediment und Böden

Produktentsorgung



Kooperationspartner





Regulierungs- und Bundesbehörden























Fragen für heute

- Wie unterscheiden sich verschiedene Partikelarten in ihrer Wirkung?
- Wie beeinflussen Vorgänge in der Kläranlage das Partikelverhalten?
- Wie mobil sind Partikel in Böden?
- Welche Aussagen liefern Langzeitversuche?
- Wieviel Silber wird im Boden landen?



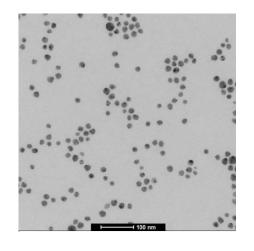
1. Methoden



Methoden

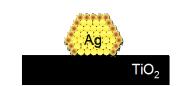
- Partikelverhalten

 (verschiedene Partikel –
 Lösungsverhalten und
 Wirkung)
- Transport verschiedener AgNP in unterschiedlichen Böden (Batch- und Säulenversuche)
- Auswirkungen von AgNP auf Bodenorganismen (Standardtests)



NM-300K, dispergiert in Tween-20 (OECD-Standard)





AgNP auf TiO₂-Trägern



Methoden





- Laborkläranlagen
 mit kommunalem Abwasser (AgNPZugabe einmalig oder über 11 Tage)
- Langzeitversuche: Inkubation des Klärschlamms mit Boden über bis zu 180 Tage
 - → Wirkungen auf Bodenorganismen
- Modellszenarien zur Exposition (Haushalte → Kläranlagen → Boden)



2. Ergebnisse



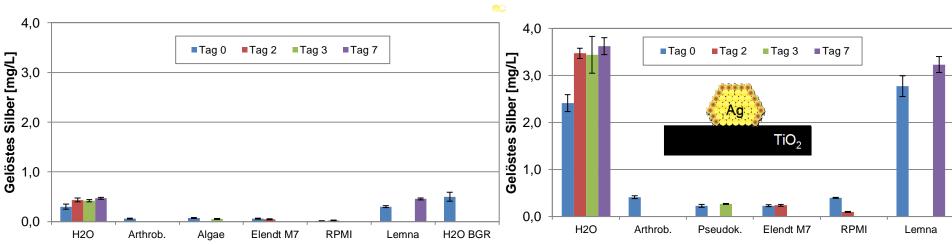
Partikelarten

Gelöstes Silber in verschiedenen Medien

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

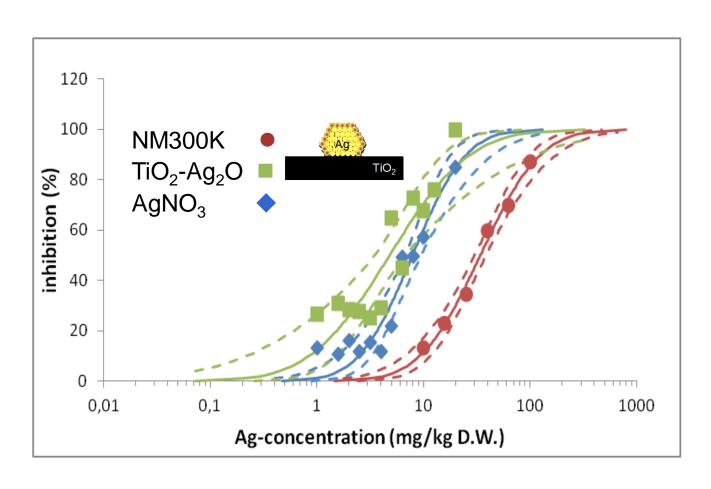


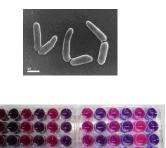
TiO₂/Ag₂O (5 Mol% Ag)





Wirkungstests







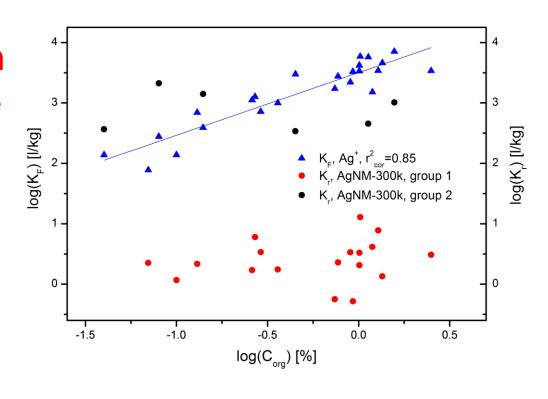
Arthrobacter globiformis



AgNP in Böden

Retention in typischen deutschen Böden (n=24)

- Mehrzahl der Böden (n=18) zeigt geringe "batch retention" für AgNP
- Anders als für Ag+
- → Mobilität in Böden ist möglich

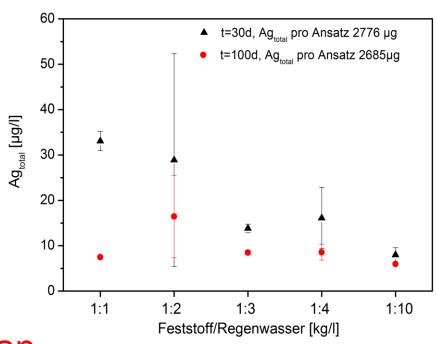




AgNP in Böden

Retention in einem Boden-Klärschlamm-Gemisch

- Laborkläranlage
- → Klärschlamm + Boden
- ⇒ Säulenversuch (n=1)
 - Geringe Freisetzung (t=30d)
 - Freisetzung nicht nachweisbar (t=100d)
 - Silber reichert sich also an

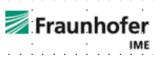




Kläranlagensimulation

Bei umweltrelevanten Konzentrationen verbleiben > 90% der AgNP im Klärschlamm







Wirkungstests

- NM-300K wirkten auf alle untersuchten Organismen toxisch
- Die Toxizität war meist, aber nicht immer, niedriger als die von AgNO₃
- Mikroorganismen waren besonders empfindlich











Mikroorganismen

Tabelle 51. Wirkung von Klärschlamm auf die Nitrifikanten m Vergleich der

Klärschlammkontrolle mit der Kontrolle

Versuch	D11	D32	D60	D100	D140*
Versuch 1	$\downarrow\downarrow$	$\uparrow \uparrow$	1	$\uparrow \uparrow$	↓ ·
Versuch 2	$\downarrow\downarrow\downarrow$	\downarrow	\uparrow	\downarrow	$\downarrow\downarrow$
Versuch 3	$\downarrow\downarrow$	0	0	0	$\uparrow \uparrow$
Versuch 4	$\downarrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow \uparrow$	0	0	$\downarrow\downarrow$
Versuch 5	\downarrow	↑	$\uparrow \uparrow$	0	$\downarrow\downarrow$

Ohne Silber

 \downarrow : Hemmung \leq 25%; \downarrow \downarrow : Hemmung > 25% und \leq 75%; \downarrow \downarrow \downarrow Hemmung > 75%

Entsprechende Förderung



Versuch Testgegenstand Bodengehalt D11 D32 D60 D100 D140* **V**1 NM-300K 1,6 0 0 0 0 $\downarrow\downarrow$ 3,4 0 0 $\downarrow\downarrow$ $AgNO_3$ 2,1 0 0 0 4,0 0 $\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$

Wirkung von NM-300K

Mikroorganismen

und AgNO₃ auf die Nitrifikanten in den Langzeitversuchen

→ Deutliche
Beeinträchtigung
bei ähnlichen
Konzentrationen

↓: Hemmung ≤ 25%; ↓↓: Hemmung

> 25% und ≤ 75%; ↓↓↓ Hemmung > 75%

		Versuch	Testgegenstand	Bodengehalt	D11	D32	D60	D100	D140*
	MSICHT	V1	NM-300K	1,6	$\downarrow\downarrow$	0	0	0	0
U	Maiaul			3,4	$\downarrow\downarrow$	0	0	$\downarrow\downarrow$	$\downarrow\downarrow$
			AgNO ₃	2,1	0	0	0	\downarrow	\downarrow
				4,0	$\downarrow\downarrow$	0	\downarrow	$\downarrow\downarrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow$
nismen	Wirkung von	V2	NM-300K	2,8	0	\	Ţ	\	$\downarrow\downarrow$
7	NM-300K			19,0	0	0	$\downarrow\downarrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow$
	und AgNO ₃ auf die			46,8	0	↓	$\downarrow\downarrow\downarrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow$
<u>C</u>	Nitrifikanten in den		AgNO ₃	2,5	0	0	0	0	$\downarrow\downarrow\downarrow$
	Langzeitversuchen	V3	NM-300K	2,8	0	0	0	0	0
<i>Aikroorda</i>	7 1		AgNO ₃	2,5	0	↓	0	0	0
	ה	V4	NM-300K	0,3	0	0	0	0	0
	→ Deutliche			2,5	0	0	0	0	0
	Beeinträchtigung			5,2	0	0	↓	$\downarrow\downarrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow$
	bei ähnlichen			9,0	0	\downarrow	$\downarrow\downarrow$	$\downarrow\downarrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow$
	Konzentrationen		AgNO ₃	3,4	0	$\downarrow\downarrow$	$\downarrow\downarrow$	$\downarrow\downarrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow$
		V5	NM-300K	1,4	0	\downarrow	0	0	0
	↓: Hemmung ≤ 25%; ↓↓: Hemmung			3,1	0	0	0	$\downarrow\downarrow$	0
	> 25% und ≤ 75%; ↓↓↓ Hemmung > 75%		AgNO ₃	2,9	0	0	0	0	0
	Keinerlei Förderung!			4,1	0	0	0	$\downarrow\downarrow$	$\downarrow\downarrow$



Tabelle 50: Übersicht über die durchgeführten Langzeitversuche (Applikationsart, Bodengehalte, Testsysteme)

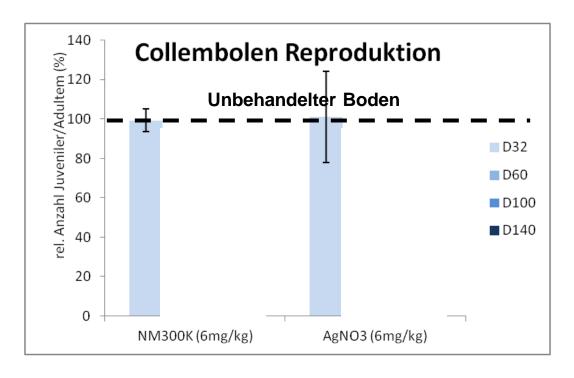
Langzeitversuch Applikationsart		Überprüfte Testsysteme	Bodengehalt		
				[mg/kg TM Boden]	
,		Zudosierung per Pipette; Kontaktzeit 2 Stunden	C-Transformation	NM-300K: 1,6 / 3,4	
			Pot. Ammoniumoxidation	AgNO ₃ : 2,1 / 4,0	
			Mikrobielle Bodendiversität		
			Pflanzentest		
	Versuch 2	Kläranlagensimulation mit Einlaufkonzentrationen von 0,4 / 4 und 9 mg/L	C-Transformation	NM-300K: 2,8 / 19,0 / 46,8	
			Basalatmung	AgNO₃: 2,5	
			Pot. Ammoniumoxidation		
		für NM-300K und 0,4 mg/L für AgNO₃	Pflanzentest		
	Versuch 3	Klärschlamm aus	C-Transformation	NM-300K: 2,8	
		Kläranlagensimulation von Langzeitversuch 2;	Basalatmung	AgNO₃: 2,5	
•		Anaerobe Faulung bei 40°C über 30 Tage	Pot. Ammoniumoxidation		
Ì	Versuch 4	Kläranlagensimulation	C-Transformation	NM-300K: 0,3 / 2,5 / 5,2 / 9,0	
		mit Einlaufkonzentrationen von 0,04 / 0,4 / 0,8 und	Basalatmung	AgNO₃: 3,4	
			Pot. Ammoniumoxidation		
	1,6 mg/L für NM-300K und 0,4 mg/L für		Mikrobielle Bodendiversität		
		AgNO₃	Pflanzentest		
	Versuch 5	Zudosierung per	C-Transformation	NM-300K: 1,4 / 3,1	
		Pipette; Kontaktzeit 2 Stunden	Basalatmung	AgNO₃: 2,9 / 4,1	
			Pot. Ammoniumoxidation		
ŀ					



Bodentiere

Springschwänze in V2





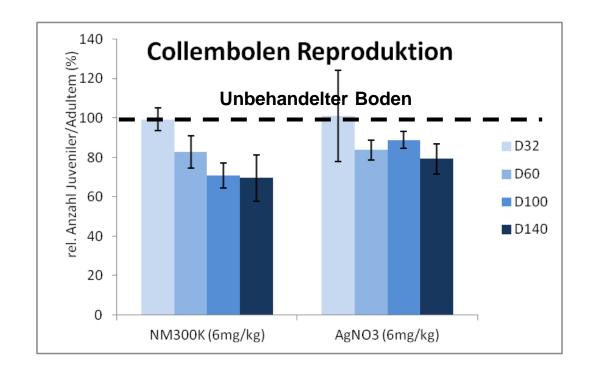


Bodentiere

Springschwänze in V2



- Zeitverzögerte Wirkung
- Tendeziell stärkerer Effekt von NM-300K





Umwelteinträge

- Zu erwartende Umweltkonzentrationen von AgNP sind nur grobe Schätzungen
- Die Klärschlammbelastung durch AgNP aus Textilien ist gering



- Textilien machen jedoch nur etwa 10% des AgNP-Markts aus
- Risikoschwellen in Böden können je nach Szenario nach 23-326 Jahren erreicht werden (nur durch Textilien!)





3. Weitere Studien

Eisenoxid-Nanopartikel

Einsatz u.a.

- In der Medizin
- Zur Boden- und Grundwassersanierung



Universität Bremen









- Natürliche Bestandteile von Böden
- Keine negativen Auswirkungen in vielen Tests
- > Allerdings...



oxcom Eisenoxid-Nanopartikel

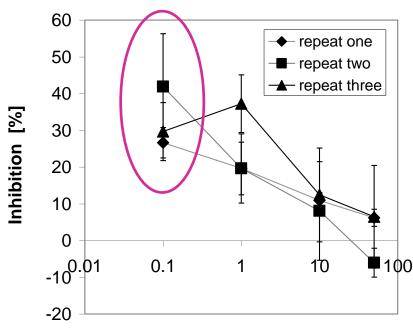
Bakterien werfen Bedenken auf!





Arthrobacter globiformis (aerob):

- Hemmung bei niedrigen Konzentrationen
- Effekt sinkt mit steigender Konzentration



Concentration of iron [mg/l]

Filser et al. 2013, Nanoscale 5:1034-1046



nan oxcom Eisenoxid-Nanopartikel

Belebtschlamm (anaerob)

		iest concentrat		ion % innibition
	Substance	per mo	g TS	per (compared to untreated
Ähnliches, -			L AS	controls)
noch	IONP	0.01	0.51	87.5 ± 0.8
deutlicheres	IONP	0.16	8.19	56.2 ± 6.8
Bild	IONP	1.5	76.8	-10.5 ± 1.9
_	DCP	0.09	4.61	97 ± 0.7

Tact concentration

Filser et al. 2013, Nanoscale 5:1034-1046

0/ Inhihitian

Weitere Aspekte

Könnten AgNP
 Resistenzbildungen
 von pathogenen
 Mikroorganismen
 befördern?



Nanosilver: safety, health and environmental effects and role in antimicrobial resistance

Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks

Opinion approved 10-11 June 2014 SCENIHR

Regarding the hazard associated with the dissemination of resistance mechanism following the use of Ag-NP, no documentation is available at this moment. This represents a serious gap in knowledge.

Bedenklich:

Nanoalumina promotes the horizontal transfer of multiresistance genes mediated by plasmids across genera

Zhigang Qiu^{a,1}, Yunmei Yu^{a,b,1}, Zhaoli Chen^a, Min Jin^a, Dong Yang^a, Zuguo Zhao^a, Jingfeng Wang^a, Zhiqiang Shen^a, Xinwei Wang^a, Di Qian^c, Aihua Huang^a, Buchang Zhang^c, and Jun-Wen Li^{a,2}

Proc Natl Acad Sci U S A. 2012, 109(13):4944-9

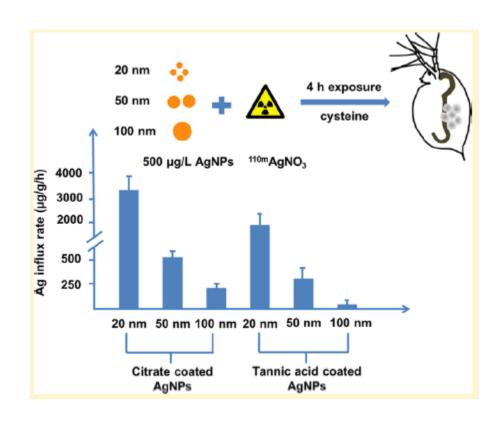
Weitere Aspekte

Bioakkumulation

 Daphnien,
 Wasserschnecken und Regenwürmer können AgNP anreichern

Zhao & Wang, ES&T 46:11345–11351, 2012 Khan et al., ES&T 46: 7621–7628, 2012 Shoults Wilson et al. 2011, Nanotoxicology 5(3): 432–444

 Eine weitergehende Anreicherung über die Nahrungskette kann so nicht ausgeschlossen werden



Weitere Aspekte

Wechselwirkungen

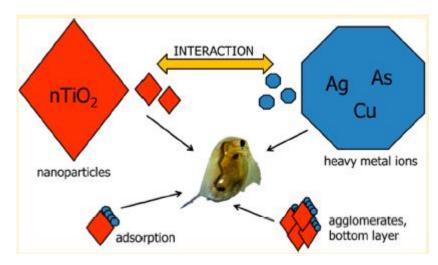
TiO₂NP können bei aquatischen Organismen die Aufnahme gelöster Metallionen erhöhen.

- Könnten AgNP ähnliche Effekte zeigen?
- Welche Rolle spielen Tone etc. bei der Ag-Aufnahme im Boden?

Chemosphere 67 (2007) 160-166

Enhanced bioaccumulation of cadmium in carp in the presence of titanium dioxide nanoparticles

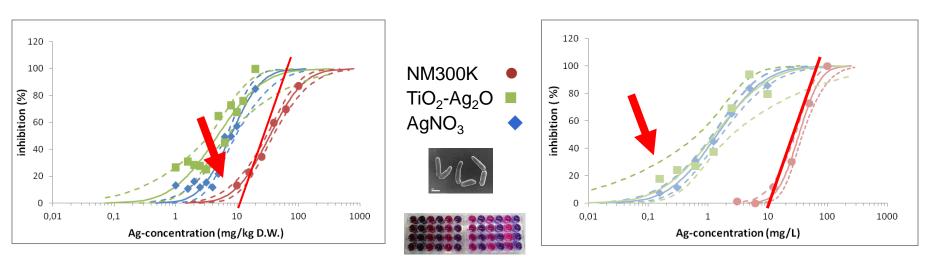
Xuezhi Zhang ^a, Hongwen Sun ^{a,*}, Zhiyan Zhang ^a, Qian Niu ^a, Yongsheng Chen ^b, John C. Crittenden ^b



Rosenfeldt et al. 2014, ES&T 48: 6965-6972



Wasser vs. Boden



Test mit Boden

Arthrobacter globiformis

Test mit wässriger Lösung

- Sensitivität gegenüber Ag+ in Wasser höher
- AgNP im Boden wirken bei geringerer Konzentration



6. Fazit



Umwelttoxizität

- AgNP wirkten auf alle untersuchten Organismen toxisch – wahrscheinlich über gelöstes Ag+
- Mikroorganismen werden stark beeinträchtigt
- Faulung des Klärschlamms verringert die hemmende Wirkung beträchtlich
- Toxische Effekte von AgNP treten oft erst nach sehr langen Zeiträumen auf



Boden und Klärschlamm

- Der am stärksten von AgNP betroffene Expositionspfad ist Boden
- Die untersuchten AgNP wurden von der Mehrzahl der Böden schlecht zurückgehalten
- Mit Klärschlamm jedoch sehr stark
- Konzentrationen im Boden sind (noch) gering
- Kolloide im Boden und/oder Klärschlamm scheinen die Toxizität von AgNP (und anderen NP) bei geringen Konzentrationen zu erhöhen



Zum Schluss...

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!



www.umsicht.uni-bremen.de