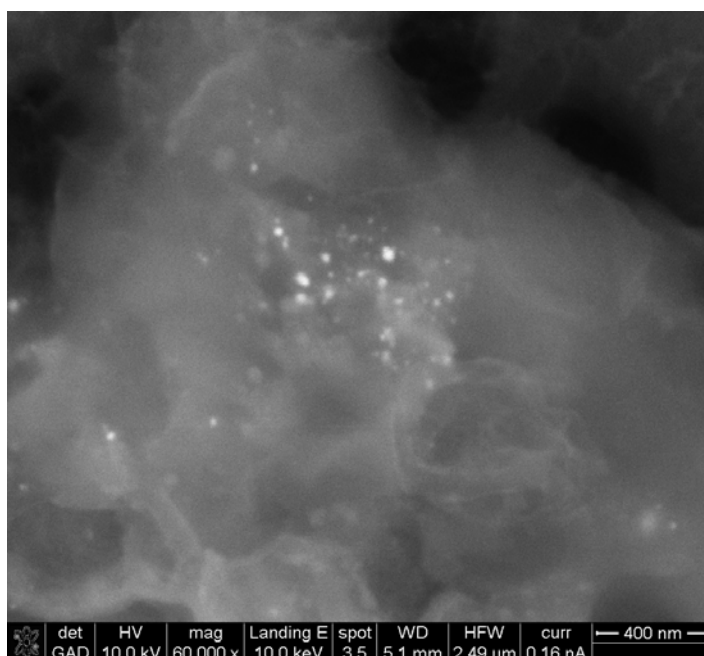


Charakterisierung und Bilanzierung von Silberpartikeln in Abwasserreinigungsanlagen



In Zusammenarbeit von

eawag
aquatic research ○○○

Eawag: Das Wasserforschungs-Institut
des ETH-Bereichs



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Bundesamt für Umwelt BAFU



Baudirektion
Kanton Zürich

AWEL Amt für
Abfall, Wasser, Energie und Luft

Auftraggeber

- Bundesamt für Umwelt (BAFU)
Abteilung Stoffe, Boden, Biotechnologie
Sektion Biozide und Pflanzenschutzmittel
3003 Bern
- AWEL Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft
Abteilung Gewässerschutz
Sektion Abwasserreinigungsanlagen
Walcheplatz 2
8090 Zürich

Bearbeitung

Steffen Zuleeg, Michael Burkhardt, Markus Boller (Abteilung Siedlungswasserwirtschaft);
Ralf Kägi, Brian Sinnet, Jakob Eugster, Hansruedi Siegrist (Abteilung Verfahrenstechnik)

Eawag: Das Wasserforschungs-Institut des ETH-Bereichs
Überlandstrasse 133
8600 Dübendorf
Schweiz

Kontakt

E-Mail: michael.burkhardt@hsr.ch

Titelfoto: Nanosilber in biologischen Flocken des gereinigten Ablaufwassers der Pilot-ARA, aufgenommen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM).

Vorwort

Die Anwendung von Silber in Kosmetikprodukten, Farbanstrichen, Kunststoffen, Desinfektionsmitteln und Textilien nimmt stetig zu. Gegenwärtig sind verschiedene Silberprodukte auf dem Markt verfügbar. In Textilien werden beispielsweise Silbersalze eingesetzt, vor allem partikuläres Silberchlorid, und metallisches Nanosilber. Gemeinsam ist allen Silberanwendungen, dass Silberionen in Kontakt mit Feuchtigkeit freigesetzt werden sollen und damit eine antimikrobielle Schutzwirkung entsteht. Unklar ist, in welchem Masse die Silberpartikel ausgewaschen werden und mit dem Schmutzwasser in die kommunale Abwasserreinigungsanlage (ARAs) gelangen. Insbesondere aussagekräftige experimentelle Daten zum Vorkommen und Verhalten in ARAs fehlen.

In der vorliegenden Studie wurde erstmals der Einfluss von verschiedenen Silberformen auf die Nitrifikationsleistung von Belebtschlamm bestimmt und das Verhalten von Silberpartikeln in einer realen ARA bilanziert. Diese Studie ist im Zusammenhang mit drei weiteren Studien zu sehen, in denen ebenfalls Nanosilber untersucht wurde:

1. Auswaschung von Nanosilber aus einer Fassadenfarbe.
2. Vorkommen von Silber im Abwasser einer Grosswäscherei.
3. Ringversuch zur Silberanalytik in Abwasser und Feststoffproben.

Mit den erarbeiteten Grundlagen lässt sich das potentielle Risiko für Mensch und aquatische Umwelt durch das Vorkommen von Nanosilber nun besser beurteilen.

Zwischen den beteiligten Personen aus Behörden, Forschung und Industrie entwickelte sich im Verlauf des ARA-Projekts ein fruchtbarer Meinungs austausch. Durch die gemeinsamen Diskussionen konnten zentrale Fragen zum Verhalten in kommunalem Abwasser beantwortet und Schlussfolgerungen für die Praxis gezogen werden. Für die lange und ausgezeichnete Unterstützung möchte sich das Projektteam ganz besonders herzlich bei folgenden Personen bedanken: Dr. Bettina Hitzfeld und Dr. Christian Pillonel (BAFU), Dr. Peter Spohn und Dr. Jesper Hansen (AWEL), Dr. Harald Lutz und Freddy Conzelmann (CHT R. Beitlich GmbH) sowie Dr. Murray Height (HeiQ Materials AG).

Das Projekt wurde durch das Bundesamt für Umwelt (BAFU) und das Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft (AWEL), gefördert.

Dübendorf, 10. April 2010

Michael Burkhardt

(Projektleitung)

Zusammenfassung

In der vorliegenden Studie wurden der Verbleib und das Verhalten von Silberpartikeln in Belebtschlamm und in Abwasserreinigungsanlagen (ARA) untersucht. Das Projekt besteht aus drei Teilprojekten:

- (1) Hemmung der Nitrifikation im Belebtschlamm durch verschiedene Silberformen
- (2) Bilanzierung von Silber in einer Pilot-ARA
- (3) Vorkommen von Silber in einer realen ARA.

In den Laborversuchen wurden marktübliche Silberadditive eingesetzt, die in der Industrie - vornehmlich im textilen Bereich - zur Anwendung kommen.

(1) Hemmung: Untersucht wurde der Einfluss bei Zugabe von fünf verschiedenen Silberformen auf die Nitrifikationsleistung (Ammoniumabbau) von Belebtschlamm aus einer realen ARA mit Hilfe von Batchreaktoren. Die ammoniumabbauenden Mikroorganismen - die Nitrifikanten - gelten als sensitivste Spezies in der Biozönose des Belebtschlammes. Von jedem Silberadditiv wurden 1 und 100 mg/L Silber (Ag) pro Reaktor zugegeben, bei 4 g Belebtschlamm Trockensubstanz (TS) entspricht dies 250 und 25'000 mg Ag / kg TS bzw. Zulaufkonzentrationen von etwa 50 und 5000 µg/L Ag. Der Ammoniumabbau wurde jeweils nach zweistündiger sowie nach sechstägiger Exposition bestimmt.

Bei Zugabe von 1 mg/L Ag wurde kein Effekt auf die Nitrifikation nachgewiesen. Die Zugabe von 100 mg/L Ag resultierte dagegen für alle Silberformen in einem signifikanten Einfluss auf den Ammoniumabbau. Bei Silbernitrat trat beispielsweise eine 100%ige Hemmung auf, bei polymerbeschichtetem Nanosilber dagegen nur eine 20-30%ige Hemmung.

Im Vergleich zu Silber ist die Chloridmenge im Belebtschlamm überstöchiometrisch vorhanden, sodass unabhängig von der dosierten Silbermenge die freien Silberionen zu Silberchlorid ausfallen sollten. Darüber hinaus wird angenommen, dass freie Silberionen aber ebenfalls von organischen Komplexbildnern und reduzierten Schwefelgruppen der Abwassermatrix gebunden werden. Bei einer sehr hohen Dosiermenge von 100 mg/L Ag sind offensichtlich diese drei Bindungsmechanismen zu langsam.

(2) Pilot-ARA: In der Pilot-ARA (70 Einwohnerwerte) wurde eine Langzeitstudie mit zwei Silberadditiven durchgeführt, die kolloidales Nanosilber und partikuläres Silberchlorid enthalten. Über die Dauer von 25 Tagen (zwei Schlammalter) wurde kontinuierlich das jeweilige Silberadditiv in den Zulauf der biologischen Behandlungsstufe dosiert. Das Vorkommen von Silber wurde über den Zeitraum der Dosierung und einen vergleichbar langen Zeitraum zum Ausklingen quantifiziert.

Die Verteilung von beiden Silberarten in der ARA war sehr ähnlich. Vom dosierten kolloidalen Nanosilber wurden 93% im Überschussschlamm wiedergefunden und 6% im Ablaufwasser des Nachklärbeckens; nur 1% liess sich experimentell nicht nachweisen. Vom Silberchlorid wurden 96% mit dem Schlamm und 4% über das Nachklärbecken ausgetragen. Diese Verhältnisse entsprechen auch dem Feststoffverhältnis im Überschussschlammabzug und im Nachklärbeckenablauf. Mit der Elektronenmikroskopie liess sich nachweisen, dass das Nanosilber sehr gut in den Schlammflocken eingebaut oder an diesen angelagert vorliegt.

Untersuchungen von Silberpartikeln im Ablaufwasser des Nachklärbeckens und im Schlamm deuten darauf hin, dass das Silber vor allem sulfidisch gebunden die Pilot-ARA verlässt.

(3) Reale ARA: Im dritten Teil der Studie wurde eine reale kommunale ARA (60'000 Einwohnerwerte) bilanziert, in die durch einen Industrieemitter kontinuierlich Silber eingetragen wird. Unter diesen realen Betriebsbedingungen ergab sich für Silber dasselbe Austragsverhalten wie bei den Versuchen in der Pilot-ARA. Vom eingeleiteten Silber

gelangten 93-99% in den Überschussschlamm und 1-7% mit dem gereinigten Ablaufwasser in den Vorfluter. Nach der Entwässerung des Schlammes wird dieser, wie in der Schweiz üblich, verbrannt. Wie weitere Ergebnisse zeigten, kommt Silber bereits überwiegend mit Schwefel assoziiert in der ARA an.

Schlussfolgerungen: Nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand ist Nanosilber gut eliminierbar in ARAs. Die Eliminationsleistung liegt bezogen auf partikuläres Silber bei 94-99% und ist im Vergleich mit vielen anderen problematischen Mikroverunreinigungen (Pharmaka, Pestizide, Biozide) sehr hoch. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Nanosilber an Belebtschlammflocken gebunden vorliegt, d.h. nicht als Einzelpartikel im System bestehen bleiben. Massnahmen zur Reduktion der ausgetragenen Trockensubstanz im Ablaufwasser z.B. durch Sand- oder Textilfilter sind daher auch geeignet, Nanosilber aus dem gereinigten Abwasser noch weiter zu entfernen.

Gemäss den Hemmungsversuchen wurde bei 250 mg Ag / kg TS, welches einer Zulaufkonzentration in der ARA von 50 µg/L Ag entspricht, keine Nitrifikantenhemmung nachgewiesen. Die Zulaufkonzentration der ARA-Kloten Opfikon, die die Abwässer eines Industrieinleiters aus Opfikon erhält, liegt bei vergleichsweise hohen 10-20 µg/L Ag. Die Hintergrundbelastungen von der Pilot-ARA und vom Zulauf Kloten auf der ARA-Kloten/Opfikon liegen eine Grössenordnung tiefer. Untersuchungen von Bachmann *et al.* (1999) wiesen zudem in Klärschlämmen maximal 100 mg/kg Ag im Einzugsgebiet von industriellen Einleitern nach. Demnach ist nach heutigem Kenntnisstand eine Hemmung der Nitrifikationsleitung durch Silber selbst unter „worst-case“-Bedingungen auszuschliessen.

Die Resultate zur Wirkung von Silber auf die Nitrifikationsleistung stehen im klaren Gegensatz zu einer Studie von Choi *et al.* (2008), in der über eine signifikante Hemmung bei der gleichen Silberkonzentration von 1 mg/L Ag berichtet wird. Angesichts des dort verwendeten aufgereinigten Belebtschlammes (ohne Chlorid, Sulfide) ist aber davon auszugehen, dass zum einen die Nitrifikanten wesentlich sensitiver auf Silber reagieren als diejenigen im realen Belebtschlamm, zum anderen freie Silberionen, nicht wie in der Realität zu erwarten ist, gebunden werden. Daher sind die hier präsentierten Resultate unmittelbar auf die Praxis übertragbar, während die Studie von Choi *et al.* (2008) eher als prozessorientierte Grundlagenforschung zu interpretieren ist.

Bereits im Zulauf von ARAs wurde mittels der EDX das Silbersignal stets zusammen mit dem Schwefelsignal aufgenommen. Alle Untersuchungen vom Zulauf, Ablauf oder Schlamm weisen darauf hin, dass das Silber vermutlich vollständig als schwer lösliches Silbersulfid vorliegt. Wenn dies zutrifft, werden Silberionen nicht freigesetzt und schädigende Effekte auf Organismen wären nicht zu erwarten. Weitere Untersuchungen zur Silberspezifizierung in komplexer Abwassermatrix und zur Silberbindung unter relevanten Prozessbedingungen sind daher sinnvoll, damit die ersten Hinweise validiert werden können.

Inhaltsverzeichnis

1	Ausgangslage	1
2	Ziel der Studie.....	1
3	Hemmtests zur Bestimmung der Nitrifikationsleistung in Belebtschlamm	2
3.1	Vorgehen	2
3.1.1	Versuchsdurchführung	2
3.1.2	Vorversuch.....	3
3.1.3	Hauptversuch.....	3
3.2	Resultate.....	3
3.2.1	Vorversuch.....	3
3.2.2	Hauptversuch.....	5
4	Massenbilanz von Nanosilber in einer Pilot-ARA	8
4.1	Vorgehen	8
4.1.1	Versuchsdurchführung	8
4.1.2	Mikroskopische Untersuchungen	10
4.2	Resultate.....	10
4.2.1	Kolloidales Nanosilber - Silberbilanz über die Pilot-ARA	10
4.2.2	Partikuläres Silberchlorid - Silberbilanz über die Pilot-ARA	13
4.3	Resultate im direkten Vergleich.....	17
5	Vorkommen von Silber in der ARA Kloten/Opfikon	17
5.1	Vorgehen	17
5.2	Resultate.....	18
6	Schlussfolgerungen	20
6.1	Hemmtests.....	20
6.2	Pilot-ARA	20
6.3	ARA Kloten/Opfikon.....	21
7	Literatur.....	22
8	Anhang	23
8.1	Mikro-Nanosilber	23
8.1.1	Silberbilanz über die biologische Reinigungsstufe der Pilot-ARA	23
8.1.2	Detail-Studie „Vorklärung“	26
8.1.2.1	Silberbilanz über die Vorklärung der Pilot-ARA.....	27
8.1.2.2	Untersuchungen zur Depotbildung im unbelüfteten Belebungsbecken	28
8.1.3	Schlussfolgerungen	29

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Untersuchung der Hemmung durch Silberzugabe im Batch-Reaktor.....	2
Abbildung 2: Ammoniumabbau bei Zugabe von 1 mg/L Ag (links) und 10 mg/L Ag (rechts) in Form von Silberchlorid.	4
Abbildung 3: Ammoniumabbau bei Zugabe von 100 mg/L Ag in Form von partikulärem Silberchlorid.....	4
Abbildung 4: Ammoniumabbau direkt nach Zugabe von 1 mg/L Ag (links) und nach 6 Tagen Einwirkzeit (rechts). Beispielhaft dargestellt ist das Verhalten bei der Zugabe von kolloidalem Nanosilber (Produkt 2).	5
Abbildung 5: Ammoniumabbau nach der Zugabe von 1 mg/L Ag in Form von Silbernitrat nach 2 Stunden (links) und nach 6 Tagen Exposition (rechts).	5
Abbildung 6: Relative Nitrifikationsleistung des Belebtschlammes im Vergleich zur jeweiligen Referenzprobe bei der Zugabe von 1 mg/L Silber.	6
Abbildung 7: Ammoniumabbau direkt nach Zugabe von 100 mg/L Ag (links) und nach 6 Tagen Einwirkzeit (rechts). Dargestellt ist das Verhalten bei der Zugabe von kolloidalem Nanosilber.	6
Abbildung 8: Ammoniumabbau direkt nach Zugabe von 100 mg/L Ag (links) und nach 6 Tagen Einwirkzeit (rechts). Dargestellt ist das Verhalten bei der Zugabe von polymerbeschichtetem Nanosilber.	6
Abbildung 9: Relative Nitrifikationsleistung des silberdotierten Belebtschlammes im Vergleich zum jeweiligen Referenzschlamm bei der Zugabe von 100 mg/L Silber.	7
Abbildung 10: TEM/SEM-Bilder von kolloidalem Nanosilber (links) und partikulärem Silberchlorid (rechts).	8
Abbildung 11: Schema der biologischen Reinigungsstufen und der Nachklärung in der Pilot-ARA. Die Dosierung erfolgte in das unbelüftete Belebungsbecken.	9
Abbildung 12: Dosiereinrichtung an der Pilot-ARA, mit der die Silberkonzentration im Zulauf eingestellt wird.....	9
Abbildung 13: Schematische Darstellung zur Versuchsdurchführung und Probenahme.	10
Abbildung 14: Silberkonzentrationen im Überschussschlamm und im Nachklärablauf der Pilot-ARA. Untersucht wurde kolloidales Nanosilber.	11
Abbildung 15: Silberbilanzen der biologischen Reinigungsstufe der Pilot-ARA während der Dosierung von kolloidalem Nanosilber.	11
Abbildung 16: REM- Bilder vom Belebtschlamm (links) und von einer Belebtschlammflocke im NKB-Ablauf (rechts) beim Einsatz von kolloidalem Nanosilber. Die hellen Punkte sind Nanosilber. Erkennbar sind die in die Feststoffmatrix inkorporierten Nanosilberpartikel.....	12
Abbildung 17: Täglicher Austrag von kolloidalem Nanosilber mit dem Überschussschlamm und Nachklärablauf aus der Pilot-ARA.....	12
Abbildung 18: Kumulativer Austrag von kolloidalem Nanosilber (Produkt 2) mit dem Überschussschlamm und Nachklärablauf aus der Pilot-ARA.	13
Abbildung 19: Massenbilanz von kolloidalem Nanosilber über die gesamte Versuchszeit von 49 Tagen.	13
Abbildung 20: Silberkonzentrationen im Überschussschlamm und im NKB-Ablauf der Pilot-ARA nach Zugabe von partikulärem Silberchlorid.	14
Abbildung 21: Silberbilanzen der biologischen Reinigungsstufe der Pilot-ARA während der Dosierung von partikulärem Silberchlorid.	14

Abbildung 22: Täglicher Austrag von partikulärem Silberchlorid mit dem Überschussschlamm und Nachklärablauf aus der Pilot-ARA.....	15
Abbildung 23: Kumulativer Austrag von partikulärem Silberchlorid mit dem Überschussschlamm und Nachklärablauf aus der Pilot-ARA.....	15
Abbildung 24: Massenbilanz von partikulärem Silberchlorid über die gesamte Untersuchungszeit von 49 Tagen.....	16
Abbildung 25: Silberpartikel an einer Belebtschlammflocke im Ablaufwasser vom Versuch mit partikulärem Silberchlorid (links) und die dazugehörige Elementanalyse des Partikels unter TEM-EDX (rechts).	16
Abbildung 26: Kumulierter Silberaustrag aus der Pilot-ARA für kolloidales Nanosilber und partikuläres Silberchlorid im Vergleich. ÜSS: Überschussschlamm; NKB: Gereinigtes Abwasser vom Nachklärbecken.	17
Abbildung 27: Schema Abwasserbehandlung ARA Kloten/Opfikon (www.klaeranlage.ch , modifiziert).....	18
Abbildung 28: TEM-HAADF-Bild des „Mikro-Nanosilbers“.....	23
Abbildung 29: Silberkonzentrationen für Mikro-Nanosilber im Überschussschlamm und im NKB-Ablauf der Pilot-ARA.....	24
Abbildung 30: Silberbilanz von Mikro-Nanosilber in der biologischen Reinigungsstufe der Pilot-ARA.	24
Abbildung 31: Austrag von Mikro-Nanosilber in der Pilot-ARA für den Überschussschlamm und den Ablauf.	25
Abbildung 32: Kumulativer Austrag von Mikro-Nanosilber in der der Pilot-ARA für den Überschussschlamm und den Ablauf.....	25
Abbildung 33: TEM-HAADF-Bilder vom NKB-Ablauf des Versuchs mit Mikro-Nanosilber. Die hellen einzelnen Punkte sind freie Nanosilberpartikel (ohne Trägermaterial und nicht an Schlammflocken gebunden).	26
Abbildung 34: TEM-HAADF-Bilder vom Belebtschlamm nach Einsatz von Mikro-Nanosilber. Die hellen Punkte sind freie Nanosilberpartikel (links) oder einzelnes Nanosilber am Mikropartikel (rechts).	26
Abbildung 35: Vorklärung durch eine mechanische Reinigungsstufe in der Pilot-ARA.	27
Abbildung 36: Silberbilanz der mechanischen Reinigungsstufe der Pilot-ARA (Vorklärung).	28
Abbildung 37: Konzentrationsverlauf nach der Aufwirbelung im unbelüfteten Belebungsbecken. ...	28

1 Ausgangslage

In zahlreichen Produkten wie Reinigungsmitteln, Textilien und Beschichtungsmaterialien wird Silber (Ag) in partikulärer Form als antimikrobieller Wirkstoff eingesetzt (Hund-Rinke *et al.*, 2008). Im Kanton Zürich verwendet beispielsweise eine Wäscherei zur antimikrobiellen Ausrüstung von Textilien partikuläres Silberchlorid (Zuleeg *et al.*, 2009). Die Anzahl von Silberanwendungen nimmt weiter deutlich zu. Wenig ist aber bekannt über die Freisetzung gelösten oder partikulären Silbers im Kontakt mit Wasser.

Belastetes Haushalts- und Industrieabwasser wird im Allgemeinen kommunalen Abwasserreinigungsanlagen (ARA) zugeführt (Blaser *et al.*, 2008). Wie hoch gegenwärtig die Konzentrationen von Silber im Zulauf von ARAs sind, insbesondere bei jenen, die Einleitungen von silberverarbeitenden Industrien erhalten, ist unklar. Für den Zulauf der nächstgelegenen ARA von der Wäscherei wurde eine Zulaufkonzentration von 10-20 µg/L Ag ermittelt.

Frühere Untersuchungen von Klärschlamm aus ARAs zeigen, dass bei ARAs mit stark belasteten - vor allem industriellen - Einleitungen im Klärschlamm Silberkonzentrationen von bis zu 100 mg Ag / kg TS erreicht werden (Bachmann *et al.*, 1999). In der Regel werden aber nicht mehr als 20 mg Ag / kg TS gefunden.

Aufgrund der zunehmenden Anwendung von Silbersalzen und Nanosilber möchten Behörden, dass das Verhalten von Silber in ARAs und das Vorkommen im Ablauf der ARA untersucht wird. Besonders gross ist das Interesse, wie gut Nanosilber in der ARA zurückgehalten wird und in welcher Form Silber gebunden vorliegt. Dabei ist das Interesse an Nanosilber auch dadurch begründet, dass das Umweltverhalten von Silber für verschiedene Anwendungsbereiche gemäss der Biozidprodukterichtlinie als biozider Wirkstoff beurteilt werden muss.

2 Ziel der Studie

Auf der Basis von Laborstudien wird untersucht, wie Silber in Form von Nanopartikeln und anderen Silberformen die Reinigungsleistung einer ARA beeinträchtigt und sich im System (Ablauf, Überschussschlamm) verteilt.

Die für die Umwandlung des schädlichen Ammoniumstickstoffs in weniger bedenklichen Nitratstickstoff verantwortlichen Nitrifikanten gelten als besonders sensibel gegenüber Schadstoffen im Abwasser. In Batchversuchen soll die Hemmung der Nitrifikanten für verschiedene Silberformen bei zwei Silberkonzentrationen getestet werden.

Neben dieser Prozessstudie zum Ammoniumabbau wird das Verhalten von zwei auf dem Markt angebotenen Silberprodukten in einer Pilot-ARA (70 Einwohnerwerte (EW)) bilanziert. Die Untersuchung soll über das Verhalten und den Verbleib von Silber in den biologischen Reinigungsstufen einer realen ARA Aufschluss geben und eine geschlossene Massenbilanz erstellt werden.

Abschliessend wird in einer kommunalen ARA (ARA Kloten/Opfikon) das Vorkommen von Silber bilanziert und den Resultaten aus der Pilot-ARA gegenübergestellt.

Mit der vorliegenden Studie wird unter realen Betriebsbedingungen einer Kläranlage mit chemischen Methoden eine vollständige Massenbilanz für Silber erstellt. Durch elektronenmikroskopische Untersuchungen soll die Verteilung von Nanosilber qualitativ erfasst werden und die Frage geklärt werden, in welcher Bindung und chemischen Struktur die Silberpartikel vorliegen.

3 Hemmtests zur Bestimmung der Nitrifikationsleistung in Belebtschlamm

3.1 Vorgehen

Die Versuche zur Bestimmung der Nitrifikationsleistung im Belebtschlamm wurden mit fünf Arten von Silber durchgeführt:

1. Silbernitrat, Lösung (als Referenz-Lösung für ionisches Silber).
2. Kolloidales Nanosilber, Suspension (5-50 nm, Beschichtung mit Emulgator).
3. Nanosilber, Pulver (5-50 nm, Polymerbeschichtung).
4. Partikuläres Silberchlorid, Suspension (20-500 nm).
5. Mikro-Nanosilber, Pulver (5-50 nm grosses Nanosilber in und auf >1- μm amorphen Silikatpartikeln).

Die partikulären Silberformen 2., 3. und 5. werden in synthetischen Fasern und Kunststoffen eingearbeitet oder mit Bindersystem auf Fasern verankert. Das Silberchlorid wird dagegen zur nachträglichen Veredelung von natürlichen Textilfasern verwendet. In der Schweiz sind vor allem die Produkte 4 und 5 mengenrelevant.

3.1.1 Versuchsdurchführung

In zwei Batch-Reaktoren (2 L, Glas), die jeweils parallel betrieben wurden, ist realer Belebtschlamm der ARA-Kloten/Opfikon auf die Nitrifikationsleistung getestet worden (Abb. 1). Der eine Reaktor stellt dabei die Referenz zur untersuchten Silberart und -konzentration im zweiten Reaktor dar. Beide Reaktoren wurden mit identischem homogenisiertem Belebtschlamm befüllt. Zwei Stunden nach der Silberdosierung wurden je 20 mg/L Ammonium (10 g/L $\text{NH}_4\text{-N}$ = 4 mL in 2 L Belebtschlamm) zugegeben. Die Reaktoren wurden bei konstant +20°C betrieben und während des Versuchs permanent belüftet und gerührt (300 rpm). Damit wird eine ausreichende Sauerstoffkonzentration für die Nitrifikation gewährleistet (4-6 mg/L O_2).

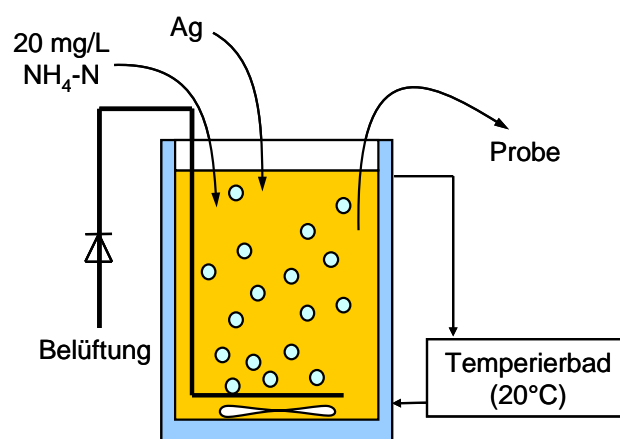


Abbildung 1: Untersuchung der Hemmung durch Silberzugabe im Batch-Reaktor.

Für partikuläres Silber wurde angenommen, dass Effekte erst nach längerer Expositionsdauer infolge Inkorporation und fortwährender Freisetzung von Silberionen auftreten. Deshalb wurde im Hauptversuch der Schlamm auch über 6 Tage mit Silber

exponiert (ein Schlammalter des Belebtschlammes). In dieser Zeit wurde der Schlamm für 15 Minuten pro Tag stossweise belüftet. Mit der stossweisen kurzen Belüftung wird ein Absterben der Mikroorganismen im Schlamm stark vermindert (Siegrist *et al.*, 1999). Nach 6 Tagen wurde in den Schlamm wie beim Kurzzeittest Ammonium zugegeben und die Abbaurrate bestimmt.

Die Umsetzung des im Abwasser vorhandenen Ammoniums über Nitrit zu Nitrat wurde analytisch erfasst. Dazu wurden in Abständen von 30 min Proben genommen, diese über 0.7 µm Filter filtriert und mittels Fliessinjektionsanalyse (NH₄-N) und Ionenchromatografie (NO₂-N, NO₃-N, Chlorid) analysiert.

3.1.2 Vorversuch

In einem Vorversuch wurde partikuläres Silberchlorid (AgCl) hinsichtlich des Konzentrationsbereiches, in dem Silber einen Effekt auf die Nitrifikationsleistung des Belebtschlammes aufweist, getestet. Beide Batch-Reaktoren wurden mit Belebtschlamm aus der Pilot-ARA der Eawag befüllt (3 g/L TS; vgl. Kapt. 3). In den Batch-Reaktoren wurden die Silberkonzentrationen von 1, 10 und 100 mg/L Ag eingestellt. Die Versuchsdauer umfasste 4 Stunden. Insgesamt wurden 20 Proben je Reaktor untersucht.

3.1.3 Hauptversuch

Aufgrund der Resultate aus der Voruntersuchung und aus Literaturangaben (Choi *et al.*, 2008) wurde entschieden, im Hauptversuch für fünf Silberadditive die Zugabe von 1 mg/L Ag und 100 mg/L Ag zu testen und diese Serie mit Versuchen nach 6 Tagen Expositionsdauer zu ergänzen. Verwendet wurde Belebtschlamm aus der ARA-Kloten/Opfikon (Kap. 5). Da dieser Schlamm (4 g/L TS) eine höhere Nitrifikationsaktivität aufweist als der Belebtschlamm der Pilot-ARA (Abbau von 10-12 mg/L Ammonium pro Stunde in der ARA-Kloten/Opfikon gegenüber 5 mg/L in der Pilot-ARA), reduzierte sich die Dauer der Versuche gegenüber dem Vorversuch auf 2 Stunden. Die Proben wurden alle 30 Minuten genommen (n=6 Proben je Reaktor).

3.2 Resultate

3.2.1 Vorversuch

Nach Zugabe von 1 mg/L Ag in Form des Silberchlorid-Additivs betrug die Nitrifikationsleistung pro Stunde 4.6 mg/L NH₄-N gegenüber 4.8 mg/L NH₄-N im Referenzreaktor (Abb. 2). Bei der Zugabe von 10 mg/L Ag wurden stündlich 5.2 mg/L NH₄-N umgesetzt und im Referenzreaktor 4.9 mg/L NH₄-N. Diese Unterschiede zwischen Referenz- und Testreaktor im Bereich von <5% sind der Messunsicherheit zuzuordnen. Die Zugabe von 1 und 10 mg/L Ag in Form von partikulärem AgCl verbindet sich also mit keiner Hemmung des Ammoniumabbaus im Belebtschlamm. Ebenfalls hat eine Silberdosierung von 10 mg/L keinen Einfluss auf die Faulgasproduktion des Schlammes (Leonhard *et al.*, 1985). Die Studie von Choi *et al.* (2008) zeigt schon bei einer Dosierung von 1 mg/L Ag massive Effekte auf die Nitrifikationsleistung. Hierbei wurde allerdings aufgereinigter Belebtschlamm ohne natürliche Hintergrundmatrix untersucht.

Der Ammoniumabbau nach Zugabe von 100 mg/L Ag betrug pro Stunde nur noch 3.6 mg/L NH₄-N gegenüber 5.1 mg/L NH₄-N im Referenzreaktor, reduzierte sich demnach um 30%. Mit der Zugabe der AgCl-Suspension zur Einstellung wurde allerdings einerseits eine 8%ige Verdünnung des Belebtschlammes durch das Silberadditiv und damit eine Verdünnung der Abwassermatrix hervorgerufen. Möglicherweise führte die Verdünnung mit den erforderlichen 250 mL AgCl-Suspension und den darin enthaltenen Inhaltsstoffen zur Verringerung der Nitrifikationsleistung. Andererseits wurde durch starkes

Aufschäumen, hervorgerufen vermutlich durch Inhaltsstoffe des Silberadditivs, im Testreaktor ein unkontrollierter Belebtschlammaustrag beobachtet. Die Messung des Trockenrückstandes in beiden Reaktoren nach Versuche ergab eine Reduktion um 9% Belebtschlamm. Ausserdem waren im Trockenrückstand des Testreaktors mehr Fremdstoffen sichtbar. Somit verbindet sich nur mit einer Konzentration von 100 mg/L Ag in Form von AgCl im Textilhilfsmittel eine messbare Hemmung der Nitrifikationsleistung, jedoch unter Bedingungen, die eine belastbare Aussage kaum zulassen.

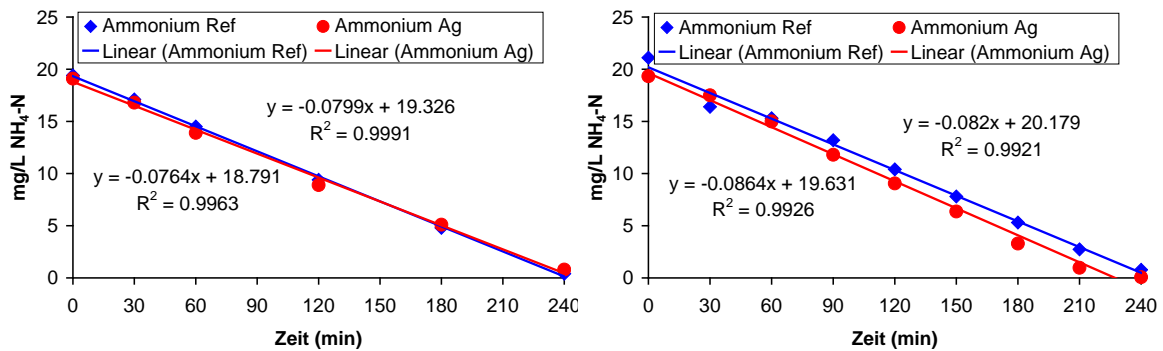


Abbildung 2: Ammoniumabbau bei Zugabe von 1 mg/L Ag (links) und 10 mg/L Ag (rechts) in Form von Silberchlorid.

Wenn unter realen Betriebsbedingungen einer ARA der grösste Teil des Nanosilbers im Schlamm akkumuliert, lässt sich die Silberkonzentration im Belebtschlamm durch Multiplikation der Zulaufkonzentration mit dem Verhältnis aus Schlammalter und hydraulischer Aufenthaltszeit berechnen. Eine Dosierung von 100 mg/L Ag in den Belebtschlamm entspricht bei einem Schlammalter von 12 Tagen und einer hydraulischen Verweilzeit von 0.6 Tagen etwa 5 mg/L Ag im Zulauf der Pilot-ARA, bei 1 mg/L entsprechend von 5 µg/L Ag (Abb. 3).

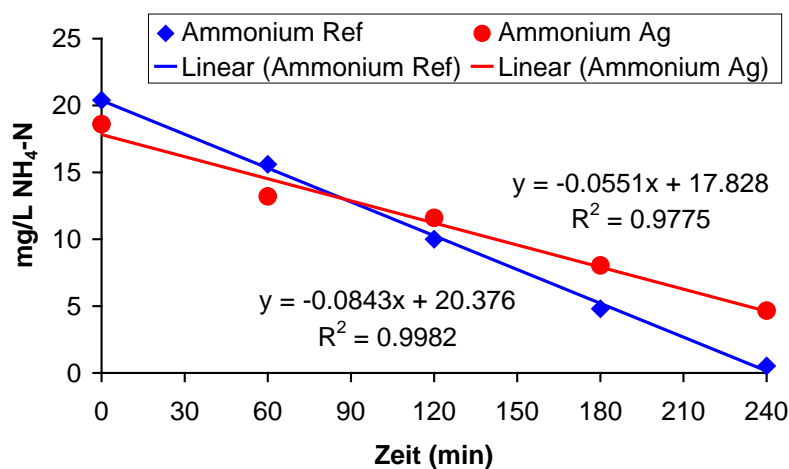


Abbildung 3: Ammoniumabbau bei Zugabe von 100 mg/L Ag in Form von partikulärem Silberchlorid.

3.2.2 Hauptversuch

Nach der Zugabe von 1 mg/L Ag, entsprechend 250 mg Ag / kg TS, ergab sich für alle untersuchten Silberarten keine Hemmung des Ammoniumabbaus. Dies gilt sowohl für die direkte Silberzugabe mit 2 h Expositionsdauer, als auch nach 6 Tagen Einwirkdauer des Silbers auf den Belebtschlamm (Abb. 4).

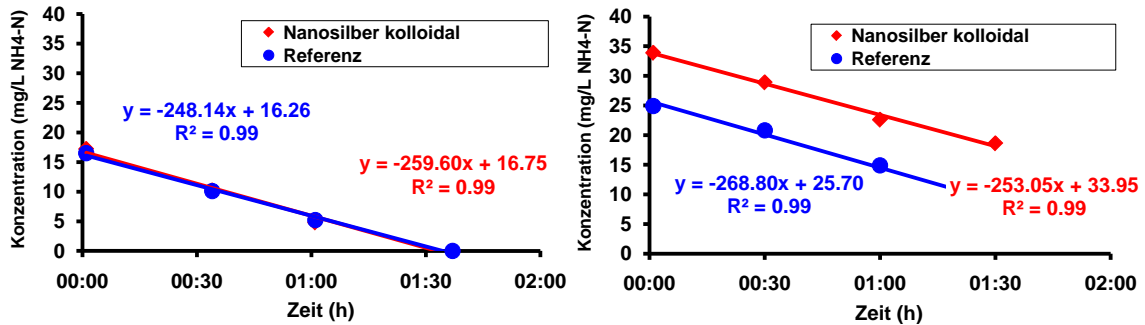


Abbildung 4: Ammoniumabbau direkt nach Zugabe von 1 mg/L Ag (links) und nach 6 Tagen Einwirkzeit (rechts). Beispielhaft dargestellt ist das Verhalten bei der Zugabe von kolloidalem Nanosilber (Produkt 2).

Der negative Anstieg der Trendlinie verdeutlicht hierbei die Menge Ammonium, die pro Liter und Stunde abgebaut wird (10-12 mg/(L·h)). Auch das zum Vergleich verwendete Silbernitrat, in dem das gesamte Silber in ionischer Form vorliegt, zeigte bei dieser Silberkonzentration keine Wirkung auf die Abbauleistung im Belebtschlamm (Abb. 5).

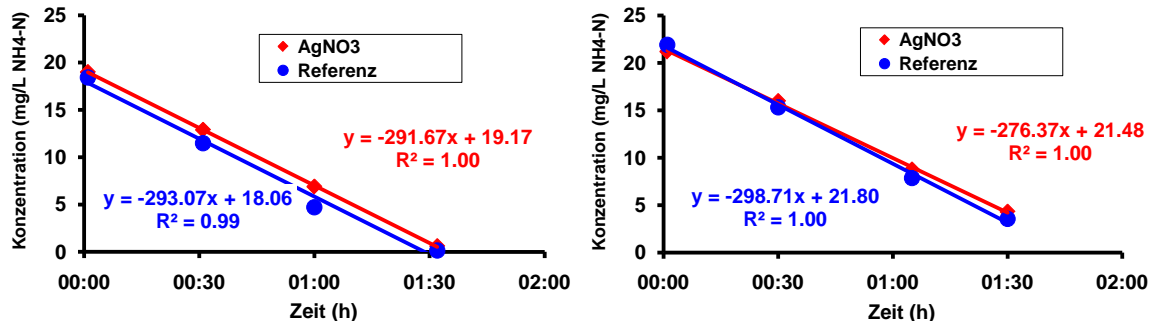


Abbildung 5: Ammoniumabbau nach der Zugabe von 1 mg/L Ag in Form von Silbernitrat nach 2 Stunden (links) und nach 6 Tagen Exposition (rechts).

Die relative Nitrifikationsleistung im mit Silber versetzten Belebtschlamm resultiert aus dem Vergleich mit der Aktivität im Referenzschlamm und wurde für jede Silberart berechnet (Abb. 6). Dabei zeigt sich anschaulich, dass alle Silberformen ohne messbaren bzw. signifikanten Einfluss auf die Nitrifikationsleistung blieben und weiterhin 100% Belebtschlammaktivität vorlagen. Geringfügige Abweichungen, z.B. bei Mikro-Nanosilber und partikulärem Silberchlorid nach 6 Tagen, sind auf geläufige Schwankungen in der Stabilität der Prozessbedingungen im Reaktor zurückzuführen.

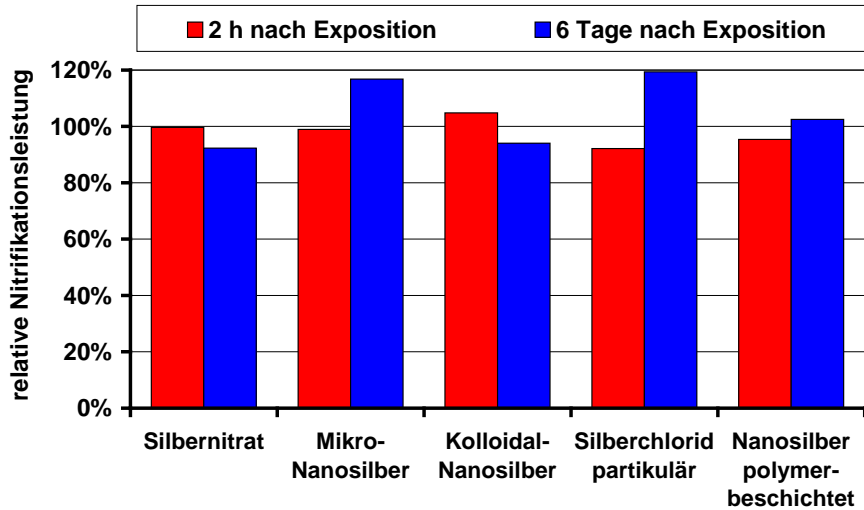


Abbildung 6: Relative Nitrifikationsleistung des Belebtschlammes im Vergleich zur jeweiligen Referenzprobe bei der Zugabe von 1 mg/L Silber.

Eine Zugabe von 100 mg/L Ag resultierte dagegen bei allen Silberadditiven einschliesslich des Silbernitrats in einer Hemmung des Ammoniumabbaus im Belebtschlamm sowohl direkt nach der Zugabe des Silbers als auch nach 6 Tagen Einwirkzeit (Abb. 7). Die Zugabe von polymerbeschichtetem Nanosilber verursachte dabei die geringste Hemmung des Ammoniumabbaus (Abb. 8).

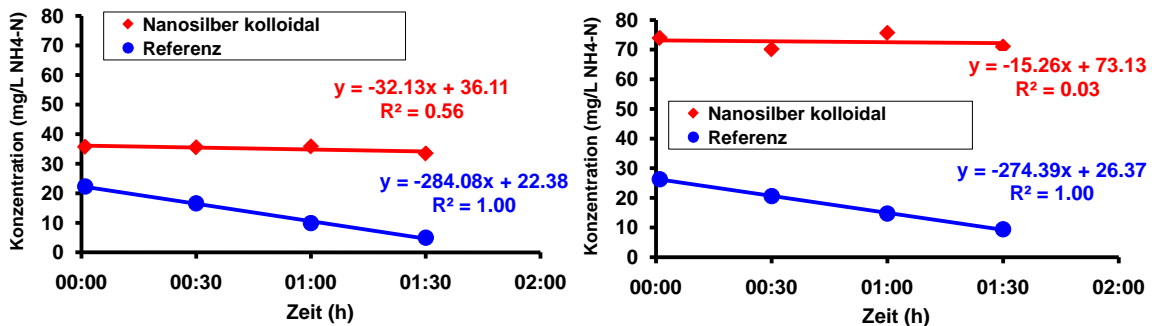


Abbildung 7: Ammoniumabbau direkt nach Zugabe von 100 mg/L Ag (links) und nach 6 Tagen Einwirkzeit (rechts). Dargestellt ist das Verhalten bei der Zugabe von kolloidalem Nanosilber.

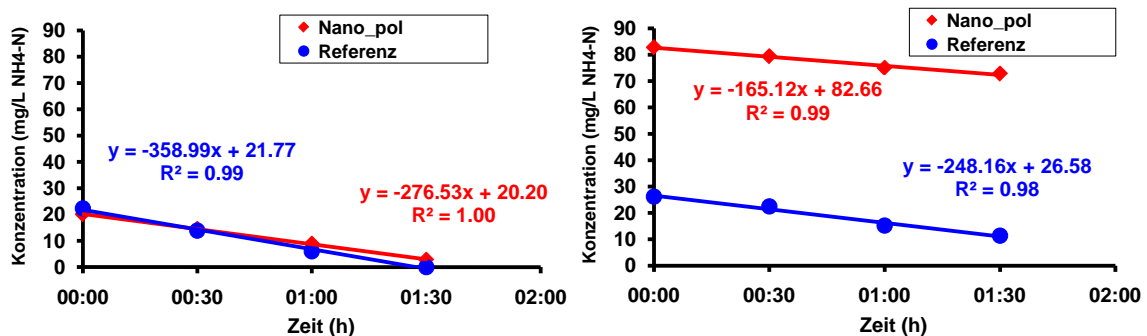


Abbildung 8: Ammoniumabbau direkt nach Zugabe von 100 mg/L Ag (links) und nach 6 Tagen Einwirkzeit (rechts). Dargestellt ist das Verhalten bei der Zugabe von polymerbeschichtetem Nanosilber.

Die relative Nitrifikationsleistung bei der Zugabe von 100 mg/L Ag ist in Abbildung 9 dargestellt. Zu erkennen ist, dass die freien Silberionen in Form von Silbernitrat die deutlichsten Effekte zeigen. Die Hemmung der Nitrifikation liegt bei 100%, d.h. die Aktivität der Nitrifikanten ist vollständig unterbunden. Auch mit dem kolloidalen Nanosilber (Produkt 2) verbindet sich eine massive Hemmung der Nitrifikation, sodass sich nur noch rund 10% Nitrifikationsleistung nachweisen liess. Worauf sich die hohe toxische Wirksamkeit zurückführen lässt, ist in diesem Fall unklar.

Mikro-Nanosilber zeigt nach 2 h Exposition zunächst eine 60%ige Hemmung, allerdings nach 6 Tagen eine fast vollständige Hemmung. Partikuläres Silberchlorid verbindet sich bei der gleichen Konzentration mit einer Hemmung um 50%, die über beide Expositionszeiten gleich auftritt. Das polymerbeschichtete Nanosilber weist eine Hemmung von nur 20% nach Expositionsbeginn und 30% nach 6 Tagen auf. Es wird vermutet, dass die Beschichtung der Silberpartikel die Freisetzung kontrolliert, dass also während der 6 Tage weniger Silber freigesetzt wird. Laut Hersteller des Produktes ist zu erwarten, dass die Polymerbeschichtung im Abwasser über rund einen Monat abgebaut werden kann.

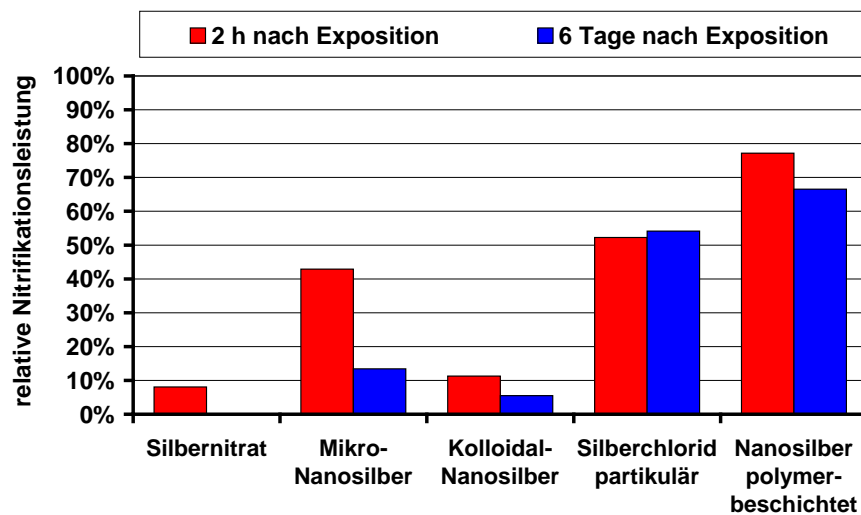


Abbildung 9: Relative Nitrifikationsleistung des silberdotierten Belebtschlammes im Vergleich zum jeweiligen Referenzschlamm bei der Zugabe von 100 mg/L Silber.

Angenommen, nur Silber in ionischer Form weise toxische Effekte auf, so sollte die Konzentration an gelöstem Silber der massgebende Faktor für eine Hemmung sein. Basierend auf dem Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid ($2 \cdot 10^{-10} \text{ M}^2/\text{L}^2$) und der Chloridkonzentration von ca. 120 mg/L im Belebtschlamm ergibt sich eine theoretische Konzentration von 7 $\mu\text{g/L}$ gelöstem Silber. Unabhängig davon, ob 1 mg/L Ag oder 100 mg/L Ag sowie welche Silberform untersucht wurde, sollte die Konzentration an freiem Silber immer in diesem Bereich liegen und produktspezifische Unterschiede nivellieren. Sollten im Belebtschlamm organische Komplexbildner, Huminsäuren oder reduzierte Schwefelgruppen ebenfalls im Überschuss vorhanden sein, so binden auch diese wie Chlorid die freien Silberionen unspezifisch. So würden Sulfide mit nicht-komplexierten Silberionen zu schwerlöslichem Silbersulfid reagieren. Unterschiede zwischen den dosierten Silberformen, vor allem im beobachteten Umfang, würden ausbleiben. Jedoch wurden entweder die Mechanismen zur Bindung freier Silberionen bei der Silberdosierung von 100 mg/L Ag unterbunden oder das Lösungsgleichgewicht zwischen Silberionen und Bindungsmöglichkeiten stellte sich nicht ein und toxische Effekte traten auf.

4 Massenbilanz von Nanosilber in einer Pilot-ARA

4.1 Vorgehen

Untersucht wurden zwei Silberpartikel enthaltende Additive, die in der Industrie - vor allem im textilen Bereich - eingesetzt werden (*Abb. 10*):

- Kolloidales Nanosilber (Produkt 2): Suspension mit einem Silbergehalt von 10 Gew.-% mit Nanosilberpartikeln von 5-50 nm Grösse, welche mit Emulgatoren umhüllt sind.
- Partikuläres Silberchlorid (Produkt 4): eine Suspension mit einem Silbergehalt von 1.5 Gew.-% und Silberchloridpartikeln von 20-500 nm Grösse.

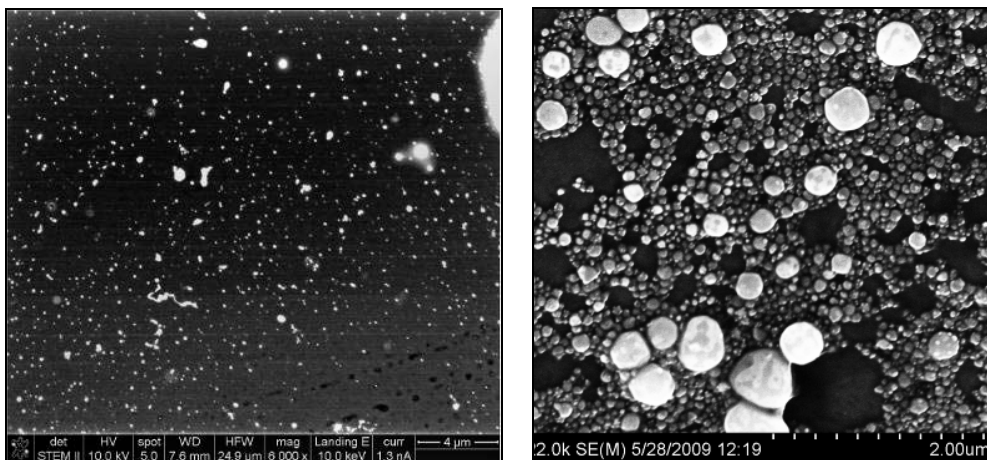


Abbildung 10: TEM/SEM-Bilder von kolloidalem Nanosilber (links) und partikulärem Silberchlorid (rechts).

Die Bilanzierungsversuche wurden in der Pilot-ARA (70 EW) der Eawag durchgeführt. Diese besteht aus zwei je 7 m³ grossen unbelüfteten und belüfteten Belebungsbecken und dem Nachklärbecken (*Abb. 11*). Der Betrieb erfolgt mit konstantem Abwasserzulauf von 1 m³/h und einem Schlammalter von 12 Tagen. Der Überschussschlammabzug beträgt 2 m³/d aus dem unbelüfteten Belebungsbecken. Der Gehalt an Trockensubstanz (TS) im Belebtschlamm liegt bei 2.5-3.5 g/L TS (Mittel 3.0 g/L TS).

4.1.1 Versuchsdurchführung

Für die Pilot-ARA wurde eine Zulaufkonzentration angestrebt, die um einen Faktor 10 über der realen Zulaufkonzentration in der ARA-Kloten/Opfikon (Zulauf Opfikon) von 10-20 µg/L liegen sollte. Wie Vorversuche ergaben, erlaubt diese Zulaufkonzentration eine elektronenmikroskopische Identifizierung von Nanosilber im Belebtschlamm und im Ablaufwasser. Die Silberkonzentration im Zulauf wurde vor Versuchsbeginn durch eine Nullprobe erfasst und ergab eine Hintergrundkonzentration im Zulauf der Pilot-ARA von 1.5 µg/L Ag. Die Konzentration entspricht <1% der Dosierungskonzentration und kann somit in der Bilanz vernachlässigt werden.

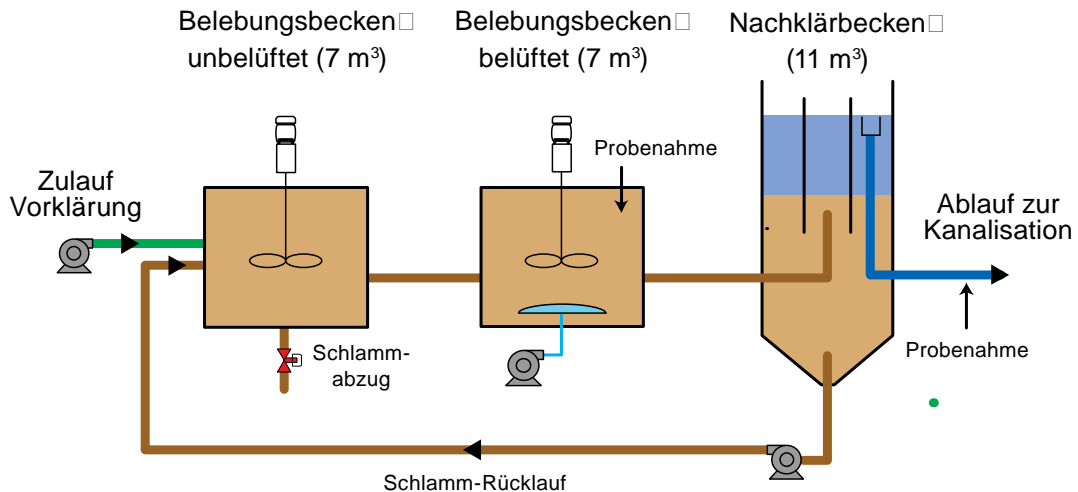


Abbildung 11: Schema der biologischen Reinigungsstufen und der Nachklärung in der Pilot-ARA. Die Dosierung erfolgte in das unbelüftete Belebungsbecken.

Die Dosierung erfolgte über eine Schlauchquetschpumpe (ISMATEC Reglo Quick) mit einer kontinuierlichen Zugabe von 1 L/h Silbersuspension in das unbelüftete Belebungsbecken (Abb. 11). Dosierte wurde über 24 Tage, welche zwei Schlammalter entsprechen. Der Vorlagebehälter aus Polypropylen umfasst ein Volumen von 120 L. Im Behälter sind ein Rührwerk (200 rpm) und eine Umwälzpumpe (800 L/h) installiert, die in einen Niveaubehälter fördert. Dieser dient der Einhaltung eines konstanten Druckniveaus während der kontinuierlichen Förderung (Abb. 12). Die dosierte Menge pro Zeiteinheit wurde kontinuierlich gravimetrisch erfasst und aufgezeichnet.



Abbildung 12: Dosiereinrichtung an der Pilot-ARA, mit der die Silberkonzentration im Zulauf eingestellt wird.

Um das Konzentrationsgleichgewicht in den zwei Belebungsbecken und im Nachklärbecken rasch zu erreichen, wurde zunächst eine Initialdosierung vorgenommen. Diese Dosiermenge innerhalb von 24 h entspricht der gesamten Zulauffracht über ein Schlammalter (12 d). Dazu wurde mit 1 L/h die Suspension eine Silberkonzentration von 2.4 g/L Ag dosiert (insgesamt 57.6 g Ag). Unmittelbar im Anschluss wurde die 24tägige Langzeitdosierung mit täglich 4.8 g/d Ag gestartet.

Die Probenahme des Überschussschlamms aus dem belüfteten Belebungsbecken (gute Durchmischung) sowie des Ablaufwassers vom Nachklärbecken erfolgte an festgelegten Tagen. Die Probenahme während der Dosierung erfolgte in Abständen von 3 oder 4

Tagen und während der Ruhephase alle 6 Tage (halbes Schlammalter) (Abb. 13). Mit der Beprobung in der Abklingphase wurde das Auswaschen des noch im System vorhandenen Silbers überwacht.

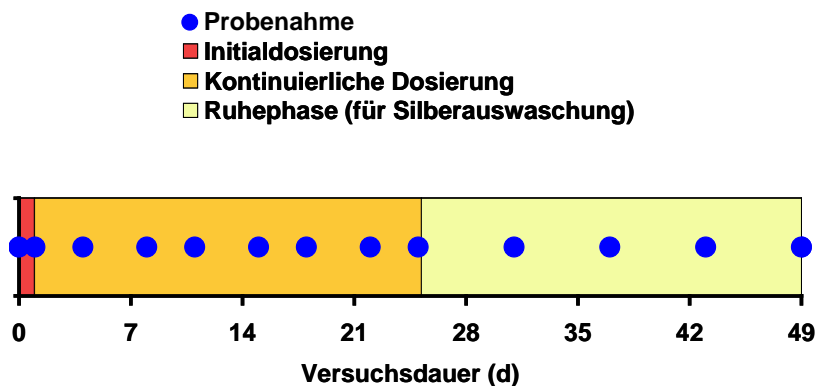


Abbildung 13: Schematische Darstellung zur Versuchsdurchführung und Probenahme.

Für die Probenahme kamen PET-Kunststoffflaschen (200 mL) zum Einsatz, in den die Proben bis zur Aufarbeitung im Kühlschrank aufbewahrt wurden (maximal 3 Tage). Die chemische Analyse der Silberkonzentration erfolgte nach Mikrowellenaufschluss (Königswasser) mit ICP-MS.

4.1.2 Mikroskopische Untersuchungen

Einzelproben wurden durch Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie (REM, TEM) in Kombination mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenzspektroskopie (EDX) untersucht. Dafür wurden die wässrigen Proben direkt auf TEM-Träger abzentrifugiert (2 h, 3000 x g). Schlammproben wurden über einen Filter (Polycarbonat, Nucleopore, 0.4 µm) abfiltriert und die getrockneten Filter unter dem REM im Niedervakuum untersucht. Eine Bedampfung der Proben liess sich damit vermeiden.

4.2 Resultate

4.2.1 Kolloidales Nanosilber - Silberbilanz über die Pilot-ARA

Zu Beginn wurden initial 57.6 g des kolloidalen Nanosilbers über einen Tag hinweg in die Pilot-ARA zugegeben, was etwa 2.4 mg Ag/L Zulauf entspricht (Abb. 11). Die chemische Analyse des Zulaufs bei der kontinuierlichen Dosierung ergab eine Konzentration von 130 µg/L Ag (n=4 Analysen). Auf Grundlage der analytisch nachgewiesenen Konzentration wurde die Massenbilanz erstellt.

Die Silberkonzentrationen im Überschussschlamm lagen während der Dosierungsperiode im Bereich von 1500-3500 µg/L Ag (Abb. 14, linke y-Achse). Die Abnahme der Silberkonzentrationen im Belebtschlamm nach 11 Tagen lässt sich auf den Überschussschlammabzug zurückführen. Dieser wurde von 1 m³/d auf 2.2 m³/d angepasst, um einer zu hohen Schlammkonzentration entgegenzusteuern. Der höhere Schlammabzug wurde bis zum Versuchsende beibehalten.

Demgegenüber lagen die Konzentrationen im Ablauf des Nachklärbeckens bei niedrigen ca. 5 µg/L Ag und damit rund drei Grössenordnungen niedriger als im

Überschussschlamm (Abb. 14, rechte y-Achse). Dies weist bereits darauf hin, dass Nanosilber überwiegend mit dem Überschussschlammabzug die Pilot-ARA verlässt. Die hohe Konzentration von Silber im NKB-Ablauf unmittelbar nach der Initialdosierung ist vermutlich auf den Durchbruch von nicht an den Belebtschlamm adsorbiertem Nanosilber zurückzuführen.

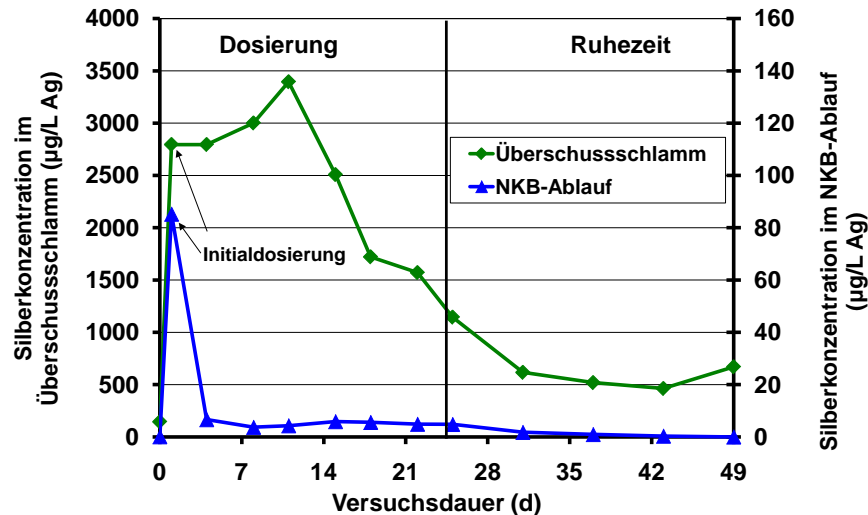


Abbildung 14: Silberkonzentrationen im Überschussschlamm und im Nachklärablauf der Pilot-ARA. Untersucht wurde kolloidales Nanosilber.

Die Massenbilanz über die Dosierungsphase in Abbildung 15 beruht auf den gemessenen Silberkonzentrationen während der Phase mit einem Überschussschlammabzug von 1 m³/d. Diese Phase wurde herangezogen, um eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit dem zweiten Silberprodukt (AgCl) zu erzielen. Der Versuch mit Silberchlorid wurde wiederum bei einem Schlammabzug von 1 m³/d durchgeführt.

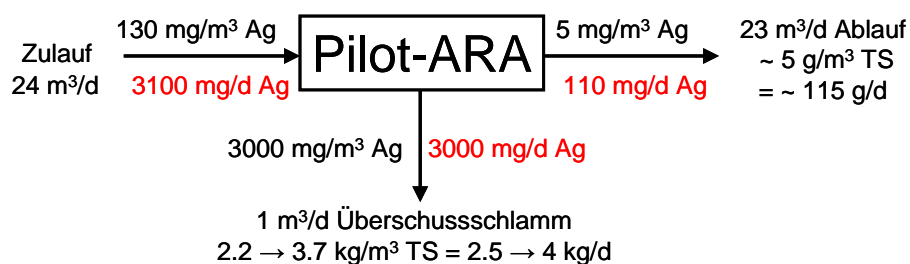


Abbildung 15: Silberbilanzen der biologischen Reinigungsstufe der Pilot-ARA während der Dosierung von kolloidalem Nanosilber.

Um eine Beziehung zwischen Feststoffaustrag und Silberaustrag herstellen zu können, wurde die ausgetragene Silbermenge auf die ausgetragene Feststoffmenge normalisiert. Es werden also täglich 3000 mg/d Ag mit 2.5-4 kg TS Überschussschlamm ausgetragen, welche wiederum 750-1200 mg/kg TS im Schlamm entsprechen. Im NKB-Ablauf wurden täglich 110 mg/d Ag nachgewiesen, die mit 115 g TS bzw. 950-1000 mg/kg TS einhergingen.

Erkennbar ist der starke Zusammenhang zwischen Silber im Überschussschlamm (750-1200 mg/kg TS) und im NKB-Ablauf (950-1000 mg/kg TS). Der Silberaustrag und Feststoffaustrag korrespondieren offensichtlich miteinander. Daraus lässt sich schliessen, dass Nanosilber an bzw. in Belebtschlammflocken adsorbiert und inkorporiert wird. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen (REM) bestätigen, dass die Silberpartikel mit den biologischen Flocken assoziiert vorliegen (Abb. 16).

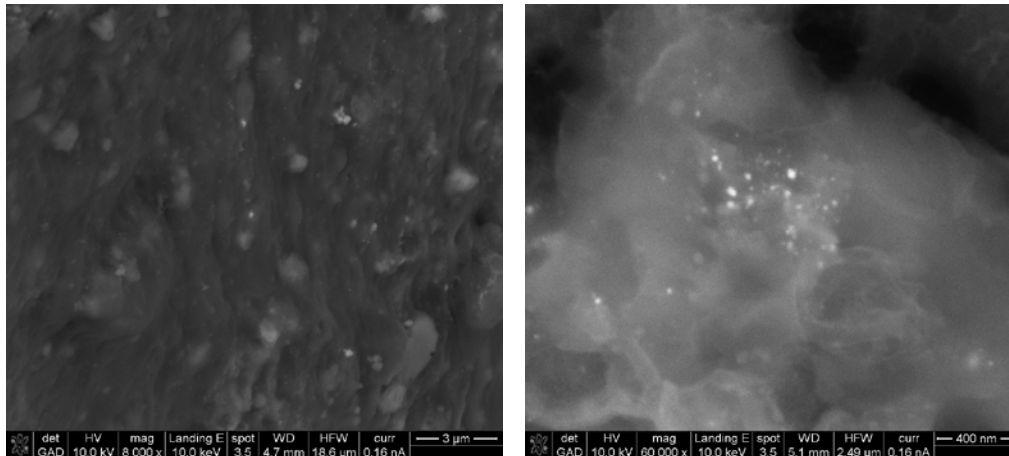


Abbildung 16: REM- Bilder vom Belebtschlamm (links) und von einer Belebtschlammflocke im NKB-Ablauf (rechts) beim Einsatz von kolloidalem Nanosilber. Die hellen Punkte sind Nanosilber. Erkennbar sind die in die Feststoffmatrix inkorporierten Nanosilberpartikel.

Der Verlauf der Austragsfrachten ist in den Abbildungen 17 (tägliche Austragsfracht) und 18 (kumulativer Frachtaustrag) dargestellt. Die tägliche Austragsfracht repräsentiert die Austragsdynamik des Silbers aus dem System. Auf dieser Grundlage wurde der kumulative relative Frachtaustrag berechnet und das Verhalten des Silbers über die Gesamtanlage bilanziert.

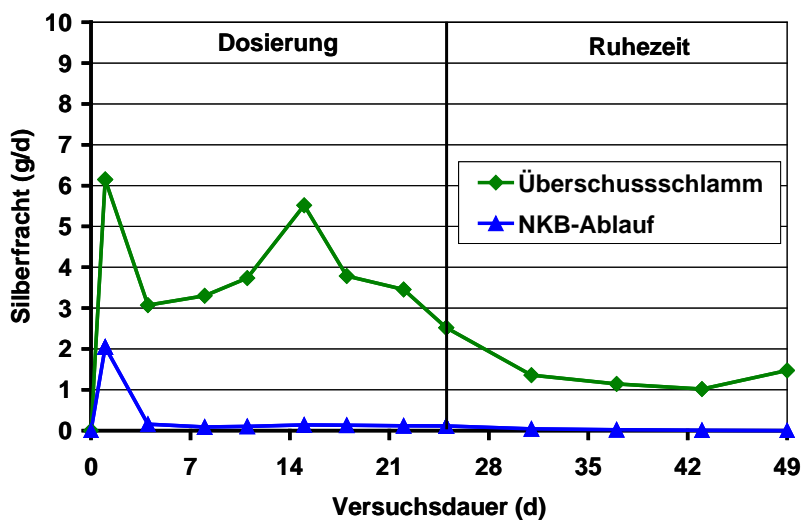


Abbildung 17: Täglicher Austrag von kolloidalem Nanosilber mit dem Überschussschlamm und Nachklärablauf aus der Pilot-ARA.

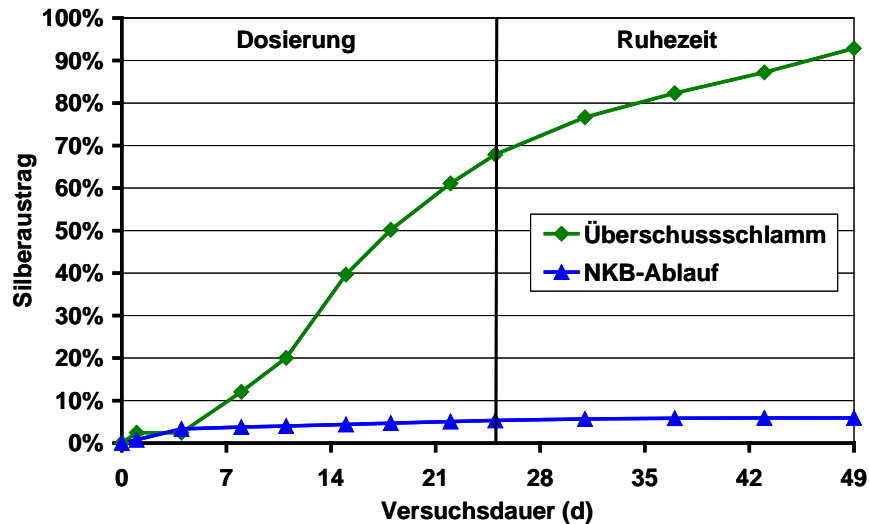


Abbildung 18: Kumulativer Austrag von kolloidalem Nanosilber (Produkt 2) mit dem Überschussschlamm und Nachklärablauf aus der Pilot-ARA.

Nach Beendigung der Dosierung wurden 70% des eingetragenen Silbers über den Überschussschlamm abgezogen und 5% des Silbers verliessen die Pilot-ARA über den NKB-Ablauf. Unter Berücksichtigung auch der Austragsmengen während der Ruhezeit wurden insgesamt 93% im Überschussschlamm nachgewiesen und 6% im NKB-Ablauf. Nur 1% vom kolloidalen Nanosilber fehlen in der Massenbilanz (Abb. 19). Demnach konnte eine vollständige Massenbilanz erstellt werden.

Im Durchschnitt verliessen 3-5% der Schlammflocken die Pilot-ARA über den NKB-Ablauf. Der Silberanteil, der im NKB-Ablauf nachgewiesen wurde, zeigt daher einen engen Zusammenhang mit dem Feststoffaustrag und unterstreicht, dass das dosierte Nanosilber überwiegend mit dem Schlamm die ARA verlässt.

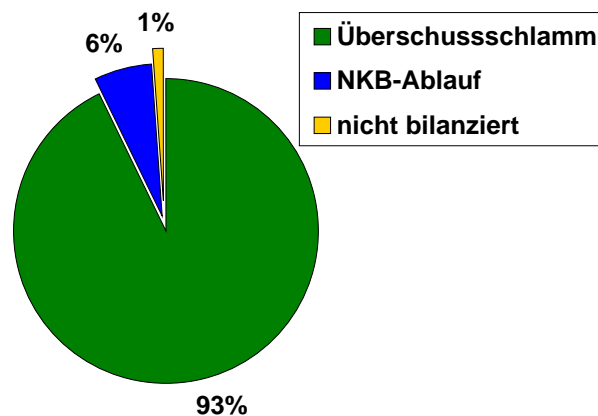


Abbildung 19: Massenbilanz von kolloidalem Nanosilber über die gesamte Versuchszeit von 49 Tagen.

4.2.2 Partikuläres Silberchlorid - Silberbilanz über die Pilot-ARA

Auch in diesem Versuch wurden initial 57.6 g Silber in Form der AgCl-Suspension über einen Tag hinweg in die Pilot-ARA zugegeben (Abb. 11). Im Folgenden wurden 200 µg/L

Ag im Zulauf eingestellt und diese Konzentration auch analytisch nachgewiesen. Über die nachfolgenden 24 Tage erfolgte eine kontinuierliche Dosierung mit täglich 5 g/d Ag.

Im Ablauf des Nachklärbeckens liegen die nachgewiesenen Silberkonzentrationen wiederum um drei Größenordnungen tiefer als im Überschussschlamm (Abb. 20). Somit dürfte auch das partikuläre Silberchlorid mit den Belebtschlammflocken assoziiert vorliegen und demzufolge in gleicher Masse wie die Feststoffe das System verlassen. Die Silberkonzentration von 60 µg/L Ag direkt nach der Initialdosierung sinkt anschliessend schnell auf <10 µg/L Ag. Auch dieser Durchbruch zu Beginn dürfte, wie beim kolloidalen Nanosilber, auf nicht adsorbierte Silberpartikel infolge der hohen Anfangsdosierung zurückzuführen sein.

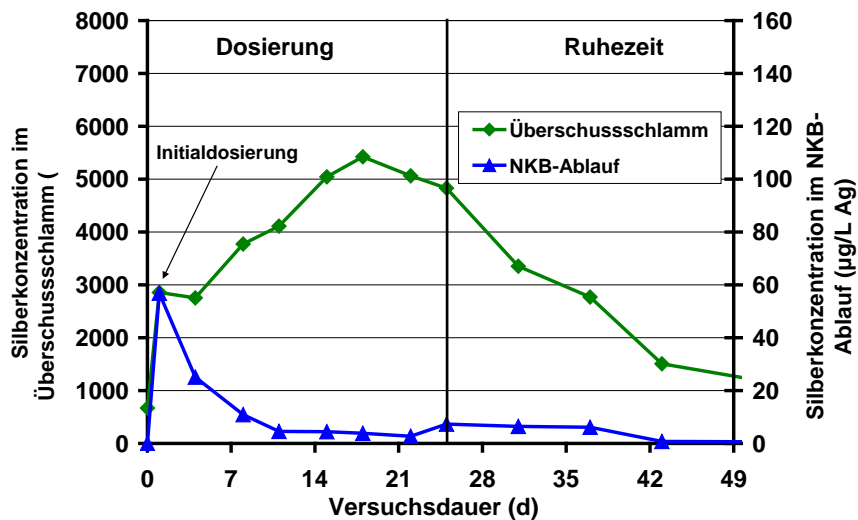


Abbildung 20: Silberkonzentrationen im Überschussschlamm und im NKB-Ablauf der Pilot-ARA nach Zugabe von partikulärem Silberchlorid.

Abbildung 21 zeigt die Massenbilanz, die für den Dosierzeitraum für das partikuläre Silberchlorid aufgestellt wurde. Dafür wurde die ausgetragene Silbermenge auf die ausgetragene Feststoffmenge normalisiert. Es wurden täglich 4700 mg/d Ag mit 3-4 kg TS Überschussschlamm ausgetragen. Diese TS-Menge entspricht rund 1200-1500 mg/kg TS im Schlamm. Im NKB-Ablauf wurden täglich 130 mg/d Ag und 90 g/d TS nachgewiesen, sodass also 1400 mg/kg TS das System via NKB-Ablauf verliessen. Somit befinden sich im Überschussschlamm 1200-1500 mg/kg Ag und im NKB-Ablauf 1400 mg/kg Silber an der Trockensubstanz.

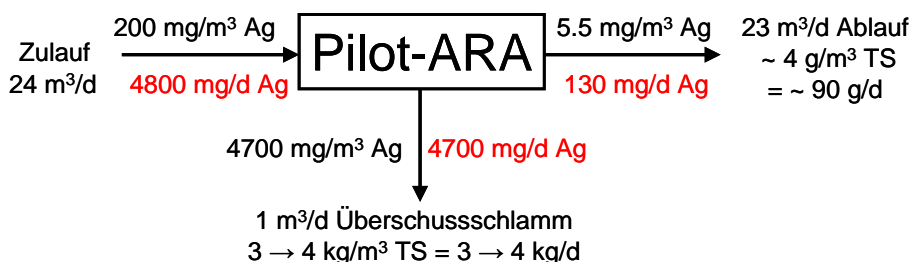


Abbildung 21: Silberbilanzen der biologischen Reinigungsstufe der Pilot-ARA während der Dosierung von partikulärem Silberchlorid.

Basierend auf den gemessenen Konzentrationen von Silber wurden die resultierenden Frachten (Abb. 22) und der kumulative Austragsverlauf berechnet (Abb. 23). Während der Dosierphase verlassen 60% des Silbers mit dem Überschussschlamm und 3% über den Nachklärbecken-Ablauf die Pilot-ARA. Über die Ruhephase betrachtet wurden weitere 35% mit dem Überschussschlamm ausgetragen.

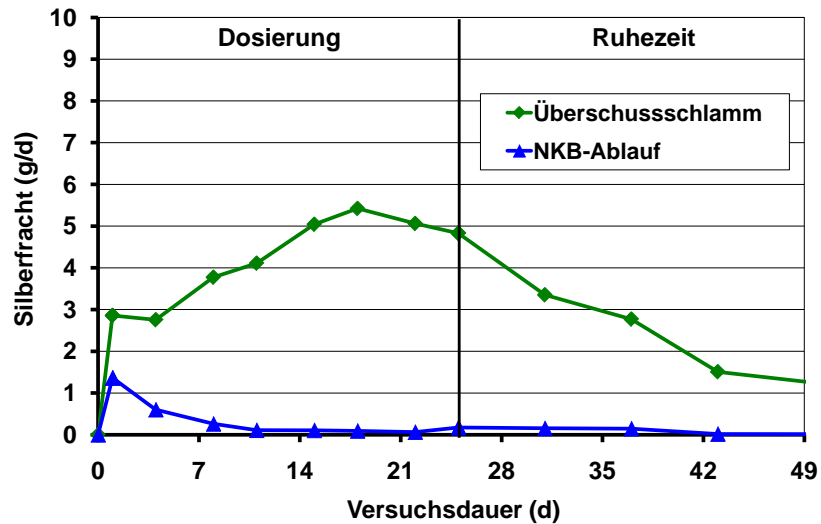


Abbildung 22: Täglicher Austrag von partikulärem Silberchlorid mit dem Überschussschlamm und Nachklärablauf aus der Pilot-ARA.

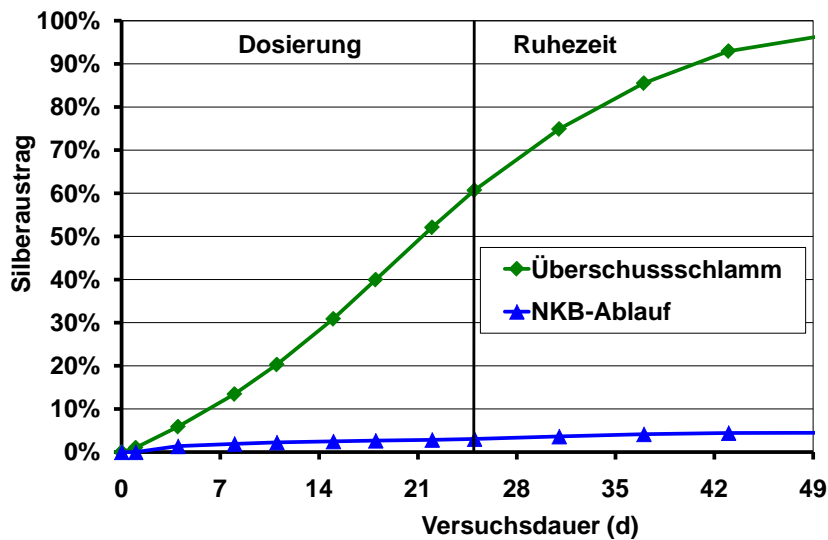


Abbildung 23: Kumulativer Austrag von partikulärem Silberchlorid mit dem Überschussschlamm und Nachklärablauf aus der Pilot-ARA.

Unter Einbeziehung des letzten Messpunktes wurden über den Versuchszeitraum von 49 Tagen insgesamt 96% der dosierten Silbermenge im abgezogenen Überschussschlamm

und 4% im NKB-Ablauf wiedergefunden (Abb. 24). Somit konnte auch bei diesem Versuch eine vollständige Massenbilanz erstellt werden.

Der Feststoffabtrieb umfasste über den Ablauf des Nachklärbeckens 2-3% des gesamten Feststoffaustrags. Dieser Anteil liegt im Bereich vom Silberaustrag, welcher über den NKB-Ablauf das System verlässt. Die Silberpartikel verlassen also die Pilot-ARA entsprechend den Feststoffströmen. Die REM-Untersuchungen bestätigen, dass das partikuläre Silber an den Flocken gebunden vorliegt (Abb. 25). Der Anteil liegt im ähnlichen Bereich wie beim kolloidalen Nanosilber.

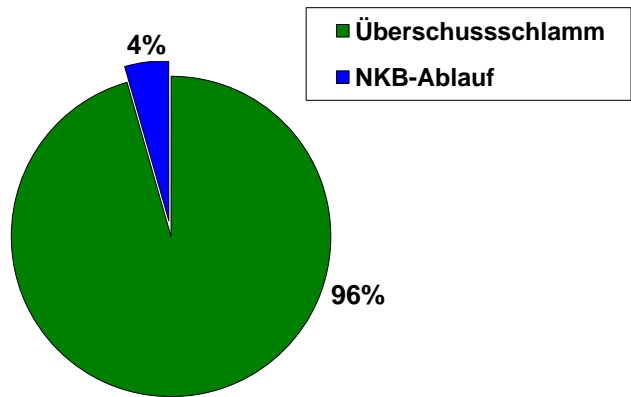


Abbildung 24: Massenbilanz von partikulärem Silberchlorid über die gesamte Untersuchungszeit von 49 Tagen.

Einen ersten Hinweis auf die Bindungsform des Silbers im NKB-Ablauf liefert das EDX-Spektrum, welches ein Silber- und ein Schwefelsignal für ein identifiziertes Silberpartikel zeigt. Im EDX-Spektrum fehlt dagegen das erwartete Chlor-Signal. Das zugegebene Silber in Form von Silberchlorid scheint sich also vollständig vom Chlorid getrennt zu haben und an schwefelhaltige Gruppen gebunden vorzuliegen - offensichtlich als schwerlösliche Silbersulfide.

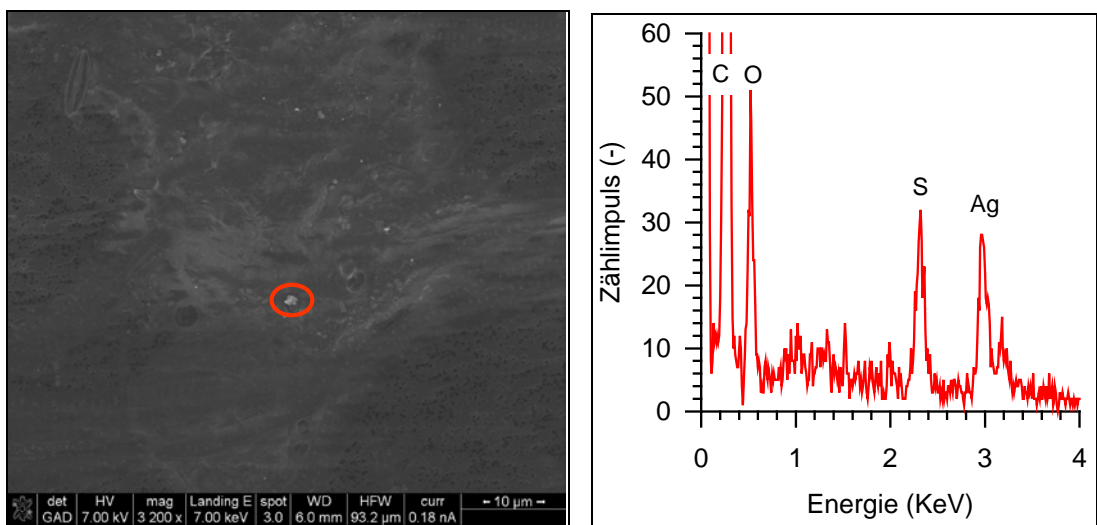


Abbildung 25: Silberpartikel an einer Belebtschlammflocke im Ablaufwasser vom Versuch mit partikulärem Silberchlorid (links) und die dazugehörige Elementanalyse des Partikels unter TEM-EDX (rechts).

4.3 Resultate im direkten Vergleich

Die beiden Silberprodukte verhalten sich in den zwei biologischen Abwasserbehandlungsstufen und der Nachklärung der Pilot-ARA sehr ähnlich. Bei beiden Silberarten dominieren die Adsorption an den im System vorhandenen Belebtschlamm und der damit verbundene Hauptaustrag mit dem Überschussschlamm (Abb. 26). Die Eliminationsleistung liegt bezogen auf partikuläres Silber bei hohen 94-96%.

Im Vergleich mit anderen problematischen organischen Mikroverunreinigungen (Pharmaka, Pestizide, Biozide) ist diese Eliminationsrate als sehr hoch einzustufen. Das Projekt „Micropoll“ (Gälli *et al.*, 2009) nennt z.B. für die Pharmaka Diclofenac und Carbamazepin Eliminationsraten von 25% resp. 0%. Carbamazepin wird also in ARAs überhaupt nicht eliminiert. Als Ziel der technischen Kläranlagenerweiterung in der Schweiz wird für Mikroverunreinigung als Ziel mindestens eine 80% Elimination in ARAs angestrebt. Nanosilber wird bereits heute weit wirksamer eliminiert.

Von der dosierten Silbermenge gelangen nur 4-6% in den Ablauf der Pilot-ARA und damit in den Vorfluter. Dabei gilt es zusätzlich zu berücksichtigen, dass der die ARA passierende Anteil überwiegend nicht als freie Einzelpartikel, sondern an den Feststoffen inkorporiert oder adsorbiert vorliegt. Weiterhin ist bemerkenswert, dass das beobachtete Schwefelsignal in der EDX auf Silbersulfid hinweist, welches unlöslich und damit ökotoxikologisch vollständig anders einzuschätzen ist als gut lösliche Silberverbindungen.

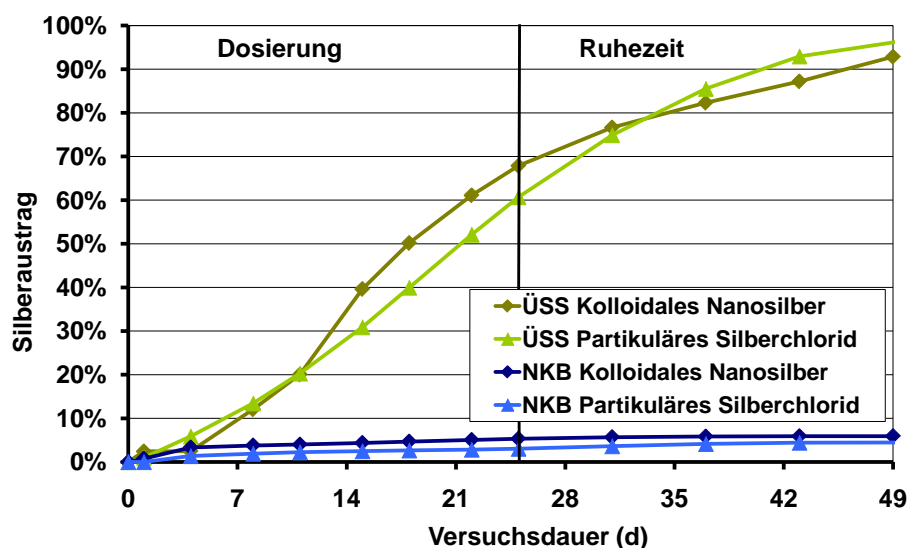


Abbildung 26: Kumulierter Silberaustrag aus der Pilot-ARA für kolloidales Nanosilber und partikuläres Silberchlorid im Vergleich. ÜSS: Überschussschlamm; NKB: Gereinigtes Abwasser vom Nachklärbecken.

5 Vorkommen von Silber in der ARA Kloten/Opfikon

5.1 Vorgehen

Die kommunale ARA Kloten/Opfikon ist im Norden von Zürich in Glattbrugg gelegen und hat eine Anschlusskapazität von 60'000 EW. Die ARA erhält die Mischabwässer aus Industrie, Gewerbe und Privathaushalten der Einzugsgebiete Kloten und Opfikon sowie eine beträchtliche Abwassermenge vom Flughafen Kloten. Die insgesamt täglich

zufließende Abwassermenge beträgt im Schnitt 16'000 m³/d. Über den Faulschlamm werden täglich 4 t/d Trockensubstanz produziert und nach der Entwässerung der Kehrichtverbrennung zugeführt. Das Schema der Abwasser- und Schlammbehandlung der ARA Kloten/Opfikon zeigt Abbildung 27. Ebenfalls dargestellt sind die Probenahmepunkte für die relevanten Zu- und Abflussströme.

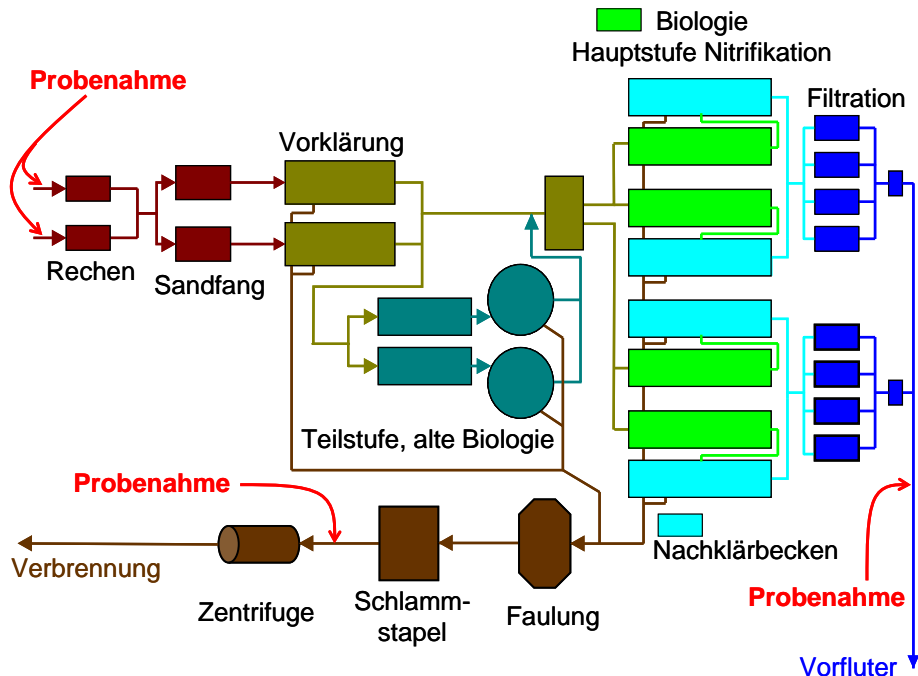


Abbildung 27: Schema Abwasserbehandlung ARA Kloten/Opfikon (www.klaeranlage.ch, modifiziert).

Beprobte wurden die beiden Zuläufe von Kloten und Opfikon und der Ablauf der ARA nach der Filtration. Dieses Ablaufwasser gelangt ins nahegelegene Fließgewässer. Bei den Wasserproben handelt es sich um abflussproportionale Tagesmischproben, die durch automatische Probenehmer entnommen wurden. Die Faulschlammprobe repräsentiert eine Stichprobe aus dem Faulturm, in dem der regelmässig gerührte Faulschlamm eine Aufenthaltszeit von 17 Tagen aufweist. Die entnommenen Stichproben entsprechen also jeweils einer 17tägigen Mischprobe. Insgesamt wurden bei Trockenwetter vier Probenahmen in den Monaten August, September und Oktober 2009 durchgeführt.

Für die Probenahme wurden jeweils die Kunststoffflaschen (200 mL) vorangehend angesäuert (65%ige HNO₃-Lösung). Die chemischen Analysen erfolgten nach Mikrowellenaufschluss (Königswasser) mit ICP-MS.

5.2 Resultate

Die vom Industrieleiter zu erwartende Zulaufkonzentration liegt bei 10-20 µg/L Ag (Zuleeg *et al.*, 2009). Höhere Konzentrationen im Zulauf Opfikon und das Vorkommen im Zulauf von Kloten sind auf andere Silberquellen im Einzugsgebiet der ARA Kloten/Opfikon zurückzuführen. Tabelle 1 zeigt die gemessenen Silberkonzentrationen und berechneten Silberfrachten in den beiden Zuläufen, im Ablaufwasser sowie im Faulschlamm.

Der Hauptanteil der eingeleiteten Silberfracht wird wie erwartet durch den bekannten Einleiter hervorgerufen. Zu erkennen ist aber eine Abnahme der Silberkonzentrationen im Zulauf Opfikon um 10-30% ab Oktober 2009 bezogen auf die vorherigen beiden

Messkampagnen. Die Reduktion erklärt sich aus einer verringerten Silberanwendung beim Indirekteinleiter.

Im gereinigten Ablaufwasser der ARA, welches ins Fließgewässer eingeleitet wird, wurden für August und September Konzentrationen von <1 µg/L Ag und im Oktober <0.1 µg/L Ag nachgewiesen. Die beiden letzten Ablaufproben liegen im Bereich der analytischen Bestimmungsgrenze. Vermutlich stehen die geringeren Zu- und Ablaufkonzentrationen mit der reduzierten Anwendung im Zusammenhang. Die analysierten Silberkonzentrationen entsprechen Gesamtgehalten nach einer Totalextraktion und sind nicht mit dem ökotoxikologisch relevanten ionischen Silber gleichzusetzen. Im Faulschlamm liegen die Silbergehalte im Bereich von 20-30 mg Ag /kg TS. Alleine durch den Indirekteinleiter dürften 10-20 mg Ag / kg TS beigesteuert worden sein. Die abnehmenden Gehalte von der ersten zur vierten Probenahme sind wiederum auf die reduzierte Zulaufmenge zurückzuführen.

Tabelle 1: Silberkonzentrationen und resultierende Frachten in der ARA Kloten/Opfikon. Bei der Berechnung der Massenbilanzen wurde mit einer mittleren Schlammmasse von 4 t TS/d gerechnet.

Proben		Zulauf Opfikon	Zulauf Kloten	Ablauf	Faulschlamm
13.08.2009	Silber-Konzentration	14 µg/L	1.9 µg/L	0.5 µg/L	29 mg/kg TS
	Abwasser/Schlamm	6110 m ³ /d	6800 m ³ /d	12910 m ³ /d	4 t/d
	Silber-Tagesfracht	= 85 g/d	= 13 g/d	= 7 g/d (7%)	= 116 g/d
14.09.2009	Silber-Konzentration	18 µg/L	1.6 µg/L	0.24 µg/L	29 mg/kg TS
	Abwasser/Schlamm	5460 m ³ /d	6160 m ³ /d	11620 m ³ /d	4 t/d
	Silber-Tagesfracht	= 100 g/d	= 10 g/d	= 3 g/d (3%)	= 115 g/d
07.10.2009 *	Silber-Konzentration	12.3 µg/L	5.3 µg/L	0.08 µg/L	24 mg/kg TS
	Abwasser/Schlamm	5010 m ³ /d	5770 m ³ /d	10780 m ³ /d	4 t/d
	Silber-Tagesfracht	= 62 g/d	= 31 g/d	= 0.9 g/d (1%)	= 96 g/d
27.10.2009 *	Silber-Konzentration	12.3 µg/L	2.5 µg/L	0.06 µg/L	19 mg/kg TS
	Abwasser/Schlamm	5190 m ³ /d	5980 m ³ /d	11170 m ³ /d	4 t/d
	Silber-Tagesfracht	= 64 g/d	= 15 g/d	= 0.7 g/d (1%)	= 76 g/d

* am 24.09.2009 wurde die Dosierung in der Wäscherei reduziert.

Vom gesamten Silber gelangen 93-99% Ag in die Schlammensorgung und 1-7% Ag über die Nachklärung ins Gewässer. Diese Stoffströme sind sehr gut vergleichbar zur Bilanzierung von kolloidalem Nanosilber und partikulärem Silberchlorid in der Pilot-ARA. Die Resultate aus der Pilot-ARA werden also durch die Untersuchungen auf der kommunalen ARA bestätigt und unterstreichen, dass Nanosilber ausserordentlich gut eliminiert wird.

Die ARA Kloten/Opfikon verfügt über eine zusätzliche Sandfiltration nach der Nachklärung, wodurch vermutlich eine Reduzierung der sonst zu erwartenden Ablaufmenge von TS und damit vom Silber erreicht wird. Die weitergehende Reduktion von TS im Ablaufwasser ist geeignet, Nanosilber noch besser zu entfernen.

Die Resultate zur Bindungsform des Silbers mit abzentrifugiertem Abwasser vom Zufluss Opfikon und Faulschlamm deuten jedoch wie schon in der Pilot-ARA darauf hin, dass Silber fast vollständig mit Schwefel koordiniert vorliegt (organisch oder anorganisch). Sollte dies Silbersulfid sein, würde sich die Frage der Freisetzung von Silberionen nicht stellen.

6 Schlussfolgerungen

6.1 Hemmtests

Für alle untersuchten Silberarten wurde bei einer Dosierung von 1 mg/L Ag im Belebtschlamm, entsprechend einer Zulaufkonzentration in eine ARA von etwa 50 µg/L Ag, keinerlei Hinweis auf eine Hemmung der Nitrifikationsleistung gefunden. Auch eine Expositionsdauer von 6 Tagen mit der gleichen Nanosilberkonzentration resultierte in einer ungestörten Aktivitätsrate. Dieses Resultat steht im klaren Gegensatz zu einer Studie von Choi *et al.* (2008), in der über eine signifikante Hemmung bei der gleichen Silberkonzentration berichtet wird. Angesichts der dort verwendeten Reinkulturen an Nitrifikanten ist davon auszugehen, dass diese wesentlich sensitiver auf Silber reagieren als die in der vorliegenden Studie verwendeten Nitrifikanten im realen Belebtschlamm. Mikroorganismen von realem Schlamm sind wesentlich besser an Stressbedingungen adaptiert und somit unempfindlicher gegenüber ökotoxikologisch relevanten Einflüssen. Zudem liegt das Silber in einer komplexen Abwassermatrix anders gebunden vor als in einem aufgereinigten Schlamm, in den einzelne Liganden selektiv dazugegeben wurden (Choi *et al.*, 2009). Daher sind die vorliegenden Resultate der Praxis entsprechend, während die Studie von Choi *et al.* (2008) eher als prozessorientierte Grundlagenforschung einzustufen und nicht auf reale ARAs übertragbar ist.

Obige hohe Silberzulaufkonzentrationen treten wahrscheinlich bei realen ARA's gegenwärtig nicht oder sehr selten auf (ARA Kloten/Opfikon bezogen auf Gesamtzulauf ca. 6-10 µg/L Ag). Jedoch lässt sich nur durch ein Monitoring von Silber im Abwasser mehrerer ARAs diese Annahme verifizieren.

Die Untersuchung nach einer Dosierung von 100 mg/L Ag zeigte signifikante Effekte bei allen untersuchten Silberarten. Da bei Silbernitrat ebenfalls maximale Effekte auftraten, sind nicht die weiteren Inhaltsstoffe der Silberprodukte für den Hemmeffekt verantwortlich. Es ist ungeachtet der eingesetzten Silberkonzentration anzunehmen, dass der ionische Silberanteil gleich bleibt infolge des im System vorhandenen Chloridüberschusses. Möglicherweise stellt sich das Lösungsgleichgewicht des freien Silbers mit dem vorhandenen Chlorid zu neuem Silberchlorid aber so langsam ein, dass in der Einmischphase die freien Silberionen noch toxisch wirken können.

Eine weitere Hypothese ist, dass für die Immobilisierung von freien Silberionen organische Komplexbildner und reduzierte Schwefelgruppen vorhanden sind, welche die freiwerdenden Silberionen stabil binden. Wenn der Gesamtgehalt in der Abwassermatrix oder die Kontaktzeit allerdings nicht ausreicht um das gesamte freie Silber zu binden, könnte dies eine Erklärung für die beobachtete Hemmung der Nitrifikanten im Belebtschlamm sein.

Die Silberkonzentration von 100 mg/L Ag entspricht im Belebtschlamm einer realen ARA (3 g/L TS) einer Fracht von ca. 30'000 mg/kg Ag bezogen auf die Trockensubstanz. Untersuchungen wiesen maximal 100 mg/kg Silbergehalt in Klärschlämmen stark belasteter ARAs mit industriellen Einleitern nach (Bachmann *et al.*, 1999). Die untersuchte Silberkonzentration von 100 mg/L Ag übertrifft also um fast drei Größenordnungen die höchsten Resultate der Vergangenheit. Bereits die Dosierung von 1 mg/L kann als „worst-case“ eingestuft werden.

6.2 Pilot-ARA

Die Spezierung des Silbers im Ablaufwasser der Pilot-ARA wurde an Einzelproben untersucht. Das Ergebnis deutet darauf hin, dass das Silber vorwiegend mit Schwefel assoziiert als fast unlösliches Schwefelsulfid vorliegt. Weitere prozessbezogene Untersuchungen zur Vertiefung sind aber angezeigt.

Das kolloidale Nanosilber ist mit einer organischen Beschichtung (Emulgator) umhüllt. Möglicherweise verbindet sich diese mit einem hohen Adsorptionsvermögen, sobald das Nanosilber nicht mehr in der Originalsuspension stabilisiert vorliegt. Auch das partikuläre Silberchlorid adsorbiert sehr gut an Schlammflocken und wird wie das kolloidale Nanosilber zu >95% mit dem Überschussschlamm gebunden ausgetragen. Nanopartikuläres Silber, wie es in der Studie untersucht wurde, wird also im biologischen Abwasserreinigungsprozess ausgezeichnet in die Schlammflocken an- und eingelagert.

In Laborversuchen wurden das Verhalten von Siliziumdioxid- und Ceriumoxid-Nanopartikeln in Abwasser bzw. einer Modellkläranlage untersucht (Limbach *et al.*, 2008, Jarvie *et al.*, 2009). Dabei wurde gezeigt, dass Tenside und die Oberflächenladung von Nanopartikeln das Verhalten beeinflussen. Für Nanosilber ist insofern zu eruieren, welche Art von Oberflächenmodifikation sich mit einzelnen Produkten oder Anwendungen verbindet und ob diese Beschichtungen einen Einfluss auf die Eliminationsrate haben.

6.3 ARA Klotten/Opfikon

Vom eingetragenen Silber werden gegenwärtig 99% mit dem in der ARA anfallenden Überschussschlamm entsorgt. Demnach verlässt nur 1% Silber die ARA über den NKB-Ablauf, entweder adsorbiert an Flocken oder als stabile Komplexe. Eine ähnlich hohe Eliminationsrate wird für den generellen Silberrückhalt in ARAs erwähnt (Shafer *et al.*, 1998). In der Schweiz wird der entwässerte Klärschlamm in der Kehrichtverbrennung entsorgt.

Die Eliminationsrate aus der realen ARA deckt sich ausgezeichnet mit den Resultaten aus der Pilot-ARA, in der kolloidales Nanosilber und partikuläres Silberchlorid untersucht wurden. Offensichtlich ist die Inkorporation von Nanosilber in und die Anlagerung an Belebtschlammflocken der dominante Prozess, welcher das Verhalten in der ARA bestimmt. Der Anteil, der die ARA passiert, korrespondiert mit dem TS-Gehalt. Wird also die TS-Fracht im Abwasser reduziert, lässt sich auch die Silberkonzentration kontrollieren.

Die ökotoxisch relevante Silberform, das ionische Silber, kommt in ARAs und im gereinigten Ablaufwasser vermutlich nicht vor, da die freien Silberionen auf ihrem Weg in und durch die ARA zu AgCl (Chloridüberschuss) oder mit Sulfid-Ionen zu unlöslichem Silbersulfid reagieren (Löslichkeitsprodukt $1 \cdot 10^{-51} \text{ M}^3/\text{L}^3$). Erste orientierende Resultate zeigen, dass Silber bereits im Zulauf der ARA mit Schwefel koordiniert vorliegt.

7 Literatur

- Bachmann et al. (1999): Beobachtung des Stoffwechsels der Anthroposphäre im Einzugsgebiet ausgewählter Abwasserreinigungsanlagen (SEA) - Ergebnisse des Projekts SEA. FAL- Institut für Umweltschutz und Landwirtschaft, Liebefeld.
- Blaser et al. (2008): Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: Contribution of nano-functionalized plastics and textiles. *Science of the Total Environment*, 390, 396-409.
- Choi et al. (2008): The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth. *Water Research*, 42 (12), 3066-3074.
- Choi et al. (2009): Role of sulfide and ligand strength in controlling nanosilver toxicity. *Water Research*, 43(7), 1879-1886.
- Gälli et al. (2009): Mikroverunreinigungen in den Gewässern; Bewertung und Reduktion der Schadstoffbelastung aus der Siedlungsentwässerung. Projekt „Micropoll“, Abschlussbericht; <http://www.bafu.admin.ch/publikationen/publikation/01051/index.html?lang=de>.
- Hund-Rinke et al. (2008): Beurteilung der Gesamtumweltexposition von Silberionen aus Biozid-Produkten. Forschungsbericht 360 04 020, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.
- Jarvie et al. (2009): Fate of Silica Nanoparticles in Simulated Primary Wastewater Treatment. *Environmental Science & Technology* 43, 8622–8628.
- Leonhard et al. (1985): Die Wirkung von Schwermetallen im Klärschlamm – Kupfer, Zink und Silber. Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen, Technische Universität München.
- Limbach et al. (2008): Removal of Oxide Nanoparticles in a Model Wastewater Treatment Plant: Influence of Agglomeration and Surfactants on Clearing Efficiency. *Environmental Science & Technology*, 42, 4133-4139.
- Shafer et al. (1998): Removal, partitioning, and fate of silver and other metals in wastewater treatment plants and effluent-receiving streams. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(4), 630–641.
- Siegrist et al. (1999): Reduction of biomass decay rate under anoxic and anaerobic conditions. *Water Science and Technology*, 39(1), 129-137.
- Zuleeg et al. (2009): Charakterisierung und Bilanzierung von Silber im Abwasser einer Wäscherei – Schlussbericht. Bericht für das BAFU und AWEL, Dübendorf.

Eingereichte Publikation

Burkhardt et al.: Verhalten von Nanosilber in Kläranlagen und deren Einfluss auf die Nitrifikationsleistung in Belebtschlamm. Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung (UWSF).

8 Anhang

8.1 Mikro-Nanosilber

Zusätzlich zu den zwei untersuchten Nanosilberprodukten wurde ein „Mikro-Nanosilber“ genanntes Mikropartikel aus Silikagel untersucht, welches mit der Grösse von wenigen μm als Trägermaterial für im Mittel 20 nm grosse Nanosilberpartikel genutzt wird (Abb. 28). Der Silbergehalt beträgt gemäss Herstellerangaben und eigenen Analysen rund 20 Gew.-% Ag.

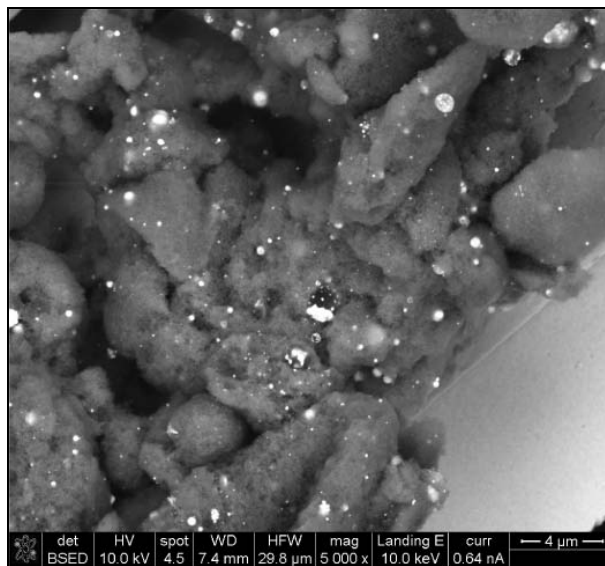


Abbildung 28: TEM-HAADF-Bild des „Mikro-Nanosilbers“.

8.1.1 Silberbilanz über die biologische Reinigungsstufe der Pilot-ARA

Mehrere Analysen von Proben aus der Dosierung ergaben eine Silberkonzentration, die nur 90% des Sollwerts von 200 $\mu\text{g/L}$ Ag widerspiegelt (180 mg/L Ag). Die Resultate decken sich mit Ergebnissen aus einem Ringversuch, bei dem zehn Labors ebenfalls im Mittel nur rund 80-90% einer definierten Sollkonzentration wiederfanden. Hinweise seitens des Herstellers lassen aber den Schluss zu, dass eine Extraktion mit Königswasser nicht ausreichend ist und nur mit Flusssäure das Mikro-Nanosilber vollständig chemisch aufgeschlossen und analysiert werden kann.

Abbildung 29 zeigt die gemessenen Silberkonzentrationen im Überschussschlamm (belüftetes Belebungsbecken) sowie im NKB-Ablauf während der Dosierung und Ruhephase. Im Konzentrationsverlauf des Überschussschlammes ist auffallend, dass nach der Initialdosierung trotz nachfolgender kontinuierlicher Dosierung die Silberkonzentration im Überschussschlamm über 3 Tage stark zurückgeht (Abb. 29). Dies lässt darauf schliessen, dass sich in den rechteckig ausgebildeten Belebungsbecken möglicherweise Mikropartikel temporär abgesetzt haben. Wie der weitere Konzentrationsverlauf vermuten lässt, wird das entstandene Depot erst im Verlauf mehrerer Wochen wieder ausgewaschen. Dadurch wurden am Anfang der Ruhephase relativ hohe Konzentrationen nachgewiesen. Auch die Schwankung der Silberkonzentrationen im Ablauf über den Zeitraum der kontinuierlichen Dosierung und Ruhephase ist ein weiteres Argument dafür, dass im System Silberdepots auftraten.

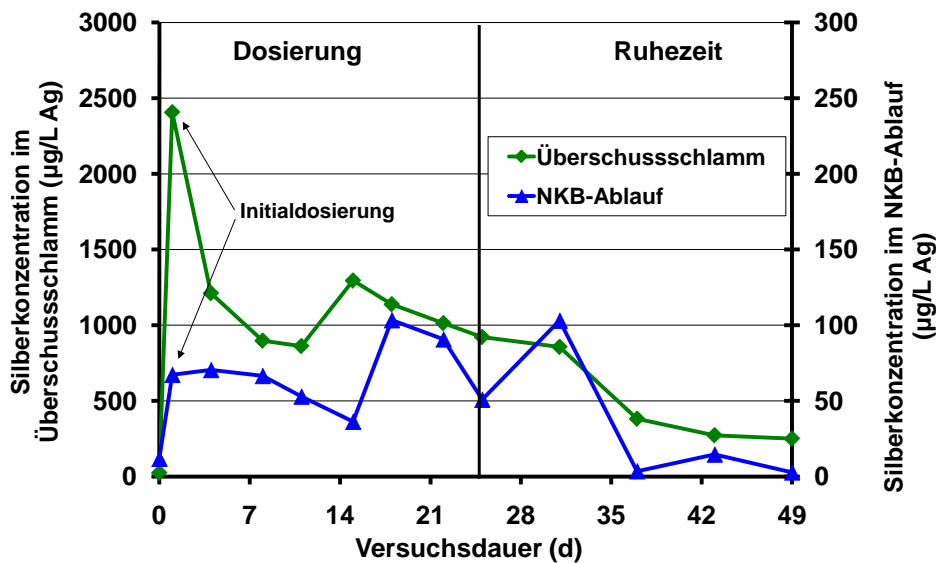


Abbildung 29: Silberkonzentrationen für Mikro-Nanosilber im Überschussschlamm und im NKB-Ablauf der Pilot-ARA.

Die Konzentrationen von Silber im Zulauf, Ablauf und Überschussschlamm nach der Initialdosierung (Abb. 29) repräsentieren ein dynamisches Massengleichgewicht (Abb. 30). Daraus lässt sich die Massenbilanz über die Biologie der Pilot-ARA kalkulieren. Das System verlassen täglich 2500 mg/d Ag bzw. 58% Silber mit dem Überschussschlamm und 1500 mg/d Ag bzw. 35% Silber mit dem gereinigten Abwasser über den Nachklärbeckenablauf.

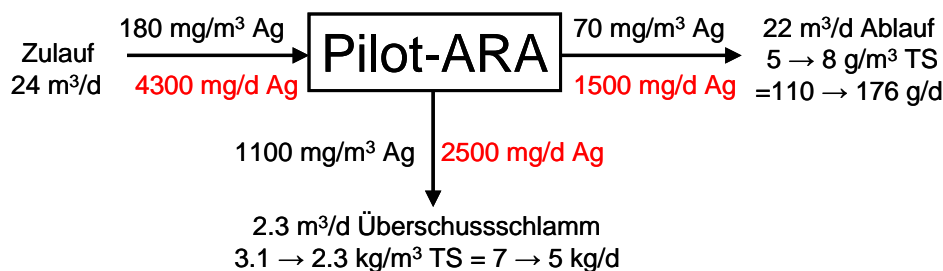


Abbildung 30: Silberbilanz von Mikro-Nanosilber in der biologischen Reinigungsstufe der Pilot-ARA.

Im Vergleich zu den Schlammengen ist erkennbar, dass der Silberaustrag nicht direkt proportional zum Feststoffgehalt des Überschussschlammes erfolgt. Nur 2-5% des Schlammaustrags verlassen über den Nachklärbeckenablauf das System gegenüber 35% vom Silber. Die Silikat-Partikel im Bereich von einigen Mikrometern werden offensichtlich kaum in die Flocken eingebaut. Die Gründe dafür sind noch unklar. Für die Mikropartikel unter den verwendeten Randbedingungen ist eine weitere Untersuchung notwendig um aussagekräftigere Daten zu generieren.

Eine Bilanzierung über die gemessenen Silberkonzentrationen unter Berücksichtigung der Wassermenge ergibt eine tägliche Austragsfracht und eine kumulierte Austragskurve. (Abb. 31, 32).

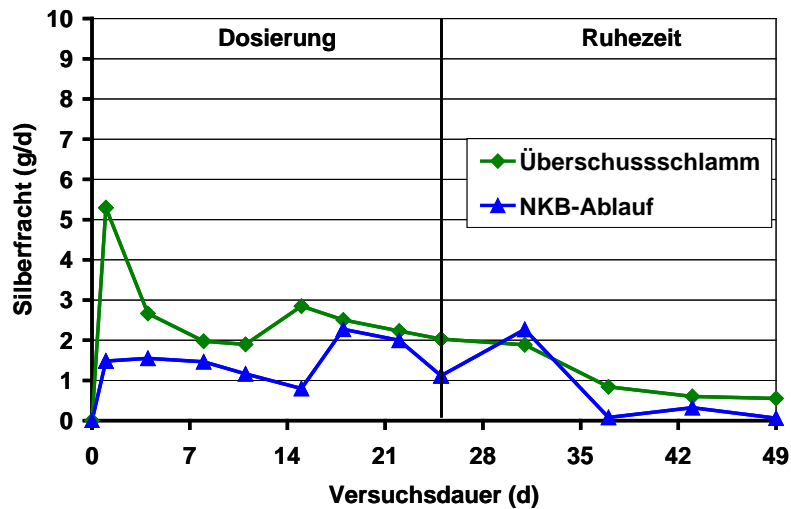


Abbildung 31: Austrag von Mikro-Nanosilber in der Pilot-ARA für den Überschussschlamm und den Ablauf.

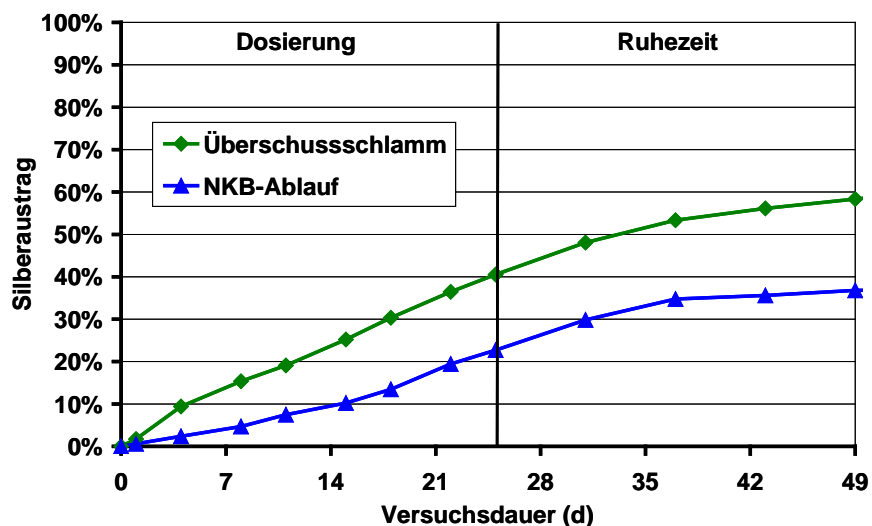


Abbildung 32: Kumulativer Austrag von Mikro-Nanosilber in der der Pilot-ARA für den Überschussschlamm und den Ablauf.

Der markante Austrag von Silber nach Dosierungsende demonstriert die Mobilisierung von Silber aus sog. „Totzonen“ im System. Daher wurde erst 31 Tage nach Dosierungsende 98% des zudosierten Silbers in Überschussschlamm und NKB-Ablauf wiedergefunden. Die Massenbilanz zeigt, dass 37% des Silberaustrags das System über den Ablauf der Nachklärung und 61% mit dem Überschussschlamm erfolgt (Abb. 30). Über die gesamte Versuchsdauer liessen sich nur 2% nicht bilanzieren.

Diese Resultate stehen im Widerspruch zu der Erwartung, dass das Mikro-Nanosilber einerseits infolge seiner Struktur gut sedimentiert (Silikagel-Partikel in μm -Grösse mit integrierten Nanosilberpartikeln), andererseits nicht sedimentierte Partikel am Belebtschlamm adsorbieren und folglich in beiden Fällen über den Überschussschlammabzug die Pilot-ARA verlassen.

Im NKB-Ablauf lässt sich sowohl einzelnes Nanosilber (*Abb. 33, links*) als auch Mikro-Nanosilber gebunden an Schlamm beobachten (*Abb. 33, rechts*). Obwohl einzelne von der Silikatmatrix abgelöste Nanosilberpartikel identifiziert werden konnten, ist nicht davon auszugehen, dass die durch die verwendeten Pumpen verursachten Scherkräfte ausreichend sind, um die Silbernanopartikel von der Silikagel-Matrix zu lösen.

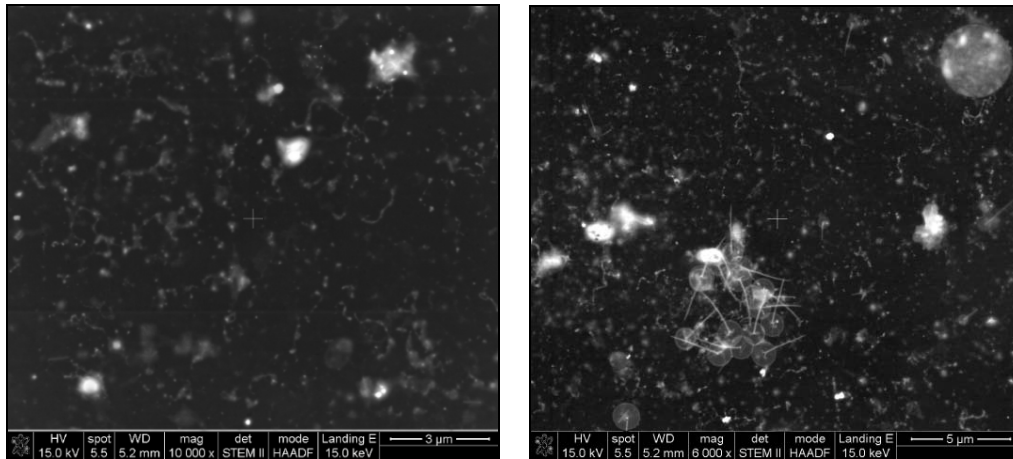


Abbildung 33: TEM-HAADF-Bilder vom NKB-Ablauf des Versuchs mit Mikro-Nanosilber. Die hellen einzelnen Punkte sind freie Nanosilberpartikel (ohne Trägermaterial und nicht an Schlammflocken gebunden).

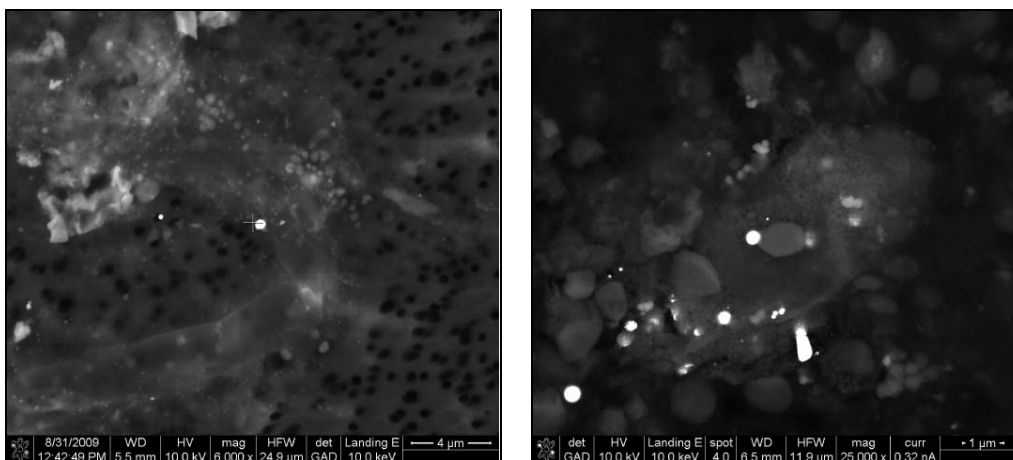


Abbildung 34: TEM-HAADF-Bilder vom Belebtschlamm nach Einsatz von Mikro-Nanosilber. Die hellen Punkte sind freie Nanosilberpartikel (links) oder einzelnes Nanosilber am Mikroartikel (rechts).

8.1.2 Detail-Studie „Vorklärung“

Die mögliche Sedimentation von grösserem Mikro-Nanosilber wurde zusätzlich in der mechanischen Reinigungsstufe (Vorklärung) der Pilot-ARA untersucht (*Abb. 35*).

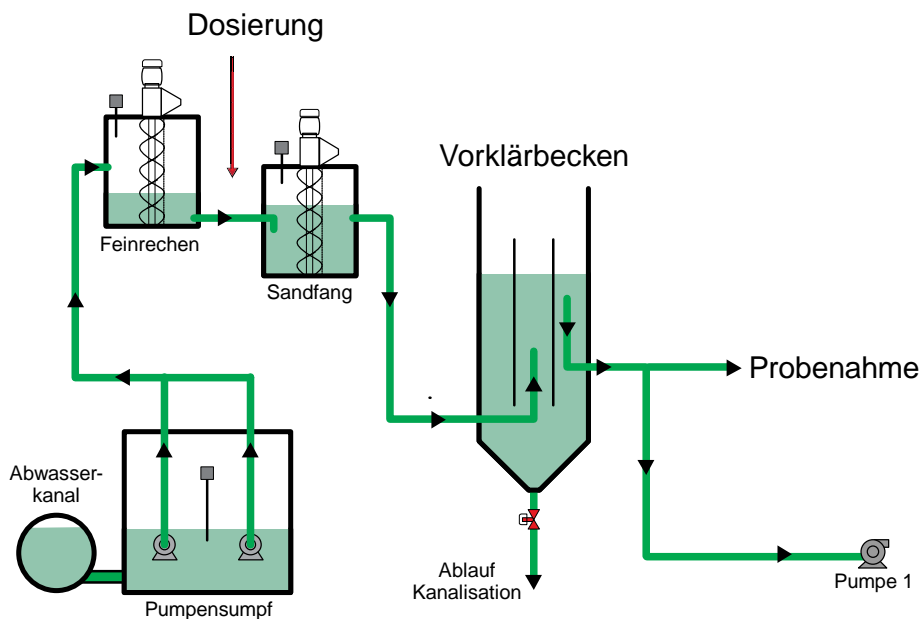


Abbildung 35: Vorklärung durch eine mechanische Reinigungsstufe in der Pilot-ARA.

Hierzu wurde über eine Stunde das Mikro-Nanosilber in den Zulauf des Sandfangs dosiert und der Ablauf des Vorklärbeckens beprobt. Um die mögliche Sedimentation des Mikro-Nanosilbers in der Belebungsstufe zu eruieren wurde zusätzlich das unbelüftete Belebungsbecken am 55. Versuchstag über 4 Stunden durch intensive Belüftung und Rühren bewusst durchmischt. Dies erfolgte mit dem Ziel, etwaige Ablagerungen in Ruhe-zonen aufzuwirbeln. Vier Mal wurden beide Belebungsbecken sowie der Überschussschlammabzug beprobt.

8.1.2.1 Silberbilanz über die Vorklärung der Pilot-ARA

Die hydraulische Aufenthaltszeit in der mechanischen Reinigungsstufe liegt bei einer Stunde und die Verweilzeit im Sandfang ist vernachlässigbar (2 Minuten). Deshalb wurde über eine Stunde in den Zulauf der Vorklärung 1.4 g Silber dosiert bei einem Zufluss von $6.5 \text{ m}^3/\text{h}$ (Abb. 35). Daraus resultiert eine Zulaufkonzentration von $215 \text{ } \mu\text{g/L Ag}$, vergleichbar mit der Zulaufkonzentration während des Langzeitversuchs ($180 \text{ } \mu\text{g/L Ag}$). Der erheblich höhere Zufluss gegenüber der biologischen Reinigungsstufe in der Pilot-ARA von $1 \text{ m}^3/\text{h}$ resultiert aus der parallelen Nutzung des Vorklärbeckensablaufs durch weitere Pilotanlagen. Abbildung 36 fasst die im Ablauf der Vorklärung gemessenen Silberkonzentrationen sowie die daraus resultierenden Austragsmenge im Vergleich zur Dosierung zusammen.

Schon 30 min nach Beginn der Dosierung ist ein signifikanter Konzentrationsanstieg des Silbers zu verzeichnen. Dies lässt darauf schließen, dass sich im Vorklärbecken das Mikro-Nanosilber homogen verteilt. Die höchste Konzentration wurde mit Beendigung der Silberdosierung nach einer Stunde gemessen, als die gesamte Silberfracht in das Vorklärbecken eingetragen worden war. Somit verlassen nur 46% des dosierten Silbers über den Ablauf die mechanische Reinigungsstufe und 64% sedimentieren in der Vorklärung.

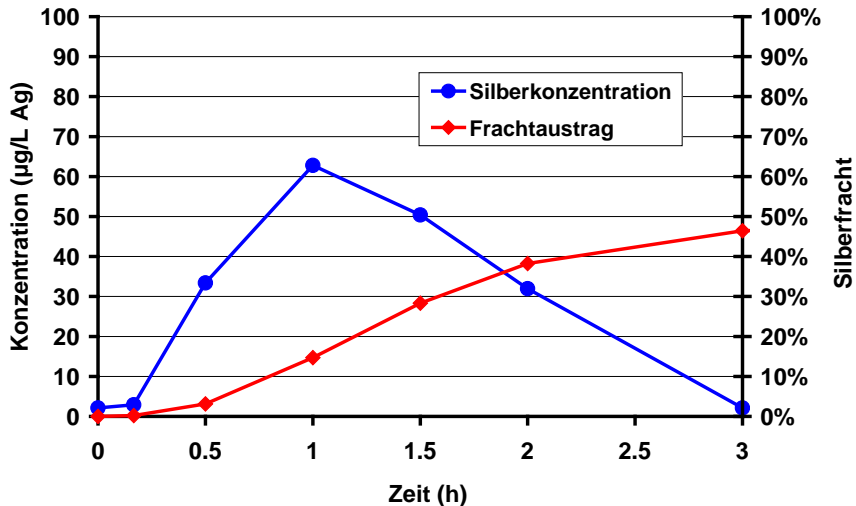


Abbildung 36: Silberbilanz der mechanischen Reinigungsstufe der Pilot-ARA (Vorklärung).

8.1.2.2 Untersuchungen zur Depotbildung im unbelüfteten Belebungsbecken

Da das aerobe Belebungsbecken infolge der intensiven Belüftung zusätzlich zum Rühren sehr gut homogenisiert wurde, liess sich hier ein dauerhaftes Depot für sedimentiertes Mikro-Nanosilber ausschliessen. Vergleichbare Totzonen für eine Depotbildung von Silber kommen möglicherweise im unbelüfteten Belebungsbecken (Abb. 11) vor, da der Behälter nur gerührt wird und ebenfalls einen quadratischen Grundriss aufweist.

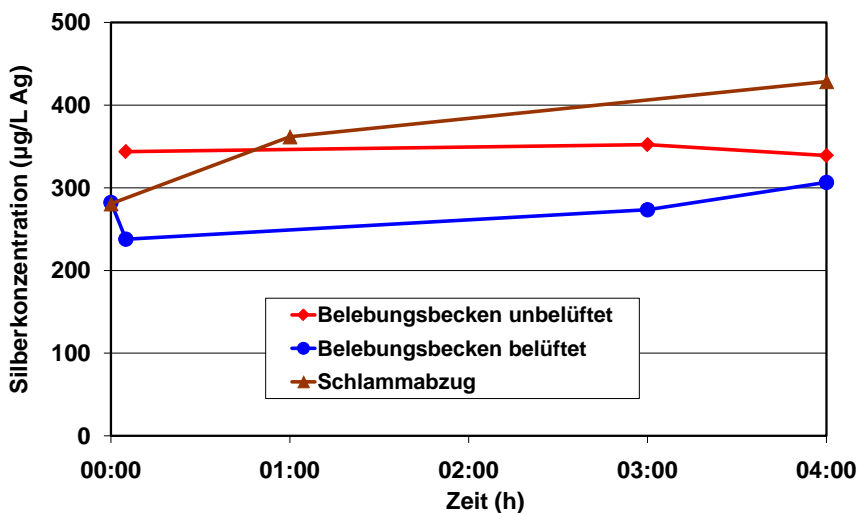


Abbildung 37: Konzentrationsverlauf nach der Aufwirbelung im unbelüfteten Belebungsbecken.

Die hydraulische Aufenthaltszeit pro Belebungsbecken beträgt knapp 2.5 Stunden. Möglicherweise gab es ein kleines Restdepot von Silber im unbelüfteten Belebungsbecken, welches aufgewirbelt wurde und im Versuch in das belüftete Belebungsbecken transportiert wurde. Bei den gemessenen Konzentrationsunterschieden von ca. 50-100 µg/L Ag (Abb. 37) und unter der Annahme eines Konzentrationsrückgangs während 24 h (hydraulische Aufenthaltszeit resp. dreifache Umwälzzeit des Systems der Belebung), entspricht dies einem Depot von nur 1-2 g Silber oder ca. 1 % der

Gesamtdosierung. Im Rahmen der Messunsicherheit ist dieser Anteil für die Gesamtbilanz vernachlässigbar.

8.1.3 Schlussfolgerungen

Anders als partikuläres Silberchlorid und kolloidales Nanosilber passiert das Mikro-Nanosilber zu einem grösseren Anteil die ARA und wird unabhängig vom Feststoffaustrag transportiert. Dies deutet darauf hin, dass Mikro-Nanosilber weniger gut adsorbiert oder inkorporiert wird als Nanosilber. Ausserdem sedimentiert ein wesentlicher Anteil des Mikro-Nanosilbers in der Vorklärung, sodass dieses Produkt nicht mehr als Nanosilber im engeren Sinne einzustufen ist.

Aufgrund der Grössenunterschiede zwischen Mikro-Nanosilber - einem Partikel im Mikrometerbereich - und den beiden anderen untersuchten Nanosilberprodukten (Partikel im Nanometer-Bereich) ist eine vergleichende Betrachtung offensichtlich nur bedingt sinnvoll. Die Resultate deuten nämlich darauf hin, dass die Bindung oder Inkorporation der Partikel in den Belebtschlamm durch die Grösse beeinflusst sein könnte. Mikro-Nanosilber widerspiegelt insofern nicht das Verhalten vom „echten“ Nanosilber. Ob diese Vermutung zutreffend ist, sollten weitere Untersuchungen zeigen.

Allerdings dürfte bei der Anwendung in synthetischen Fasern davon auszugehen sein, dass Mikro-Nanosilber den Zulauf einer ARA nicht in seiner Ursprungsform erreicht. Sehr viel wahrscheinlicher ist, dass allenfalls abgelöstes Nanosilber über den Abwasserstrom die ARA erreicht. Das Vorgehen hat daher den Charakter einer orientierenden, aber nicht zwingend auf die Praxis direkt übertragbaren Studie.