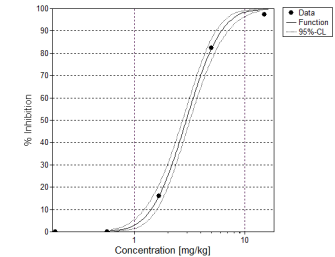

VERHALTEN UND WIRKUNG VON NANO-MATERIALIEN IN DER AQUATISCHEN UMWELT



Kerstin Hund-Rinke

Gefährdungsabschätzung von Chemikalien in der Umwelt

- Generell: standardisiertes Vorgehen (worst case)
 - Lösliche Chemikalie + Testmedium + Testorganismus



→ Konzentration-Effekt-Beziehung: EC_x-Werte

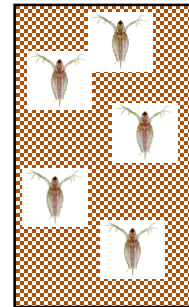
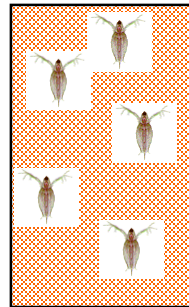
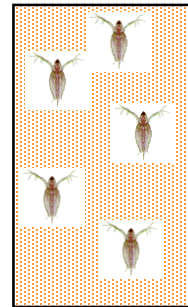
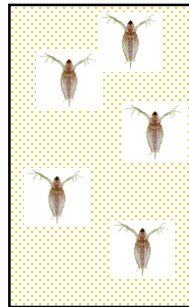
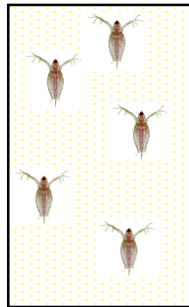
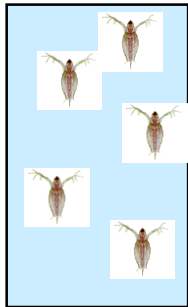
- Abbaubare Chemikalien: signifikante Metabolitenbildung
→ Untersuchung der Metaboliten
- NM:
 - Umgebungsmedium beeinflusst Verhalten und Wirkung (worst-case bei NM)
 - Transformation routinemäßig nicht berücksichtigt (Messmethoden! Modifikation von Größe, Oberfläche, Coating)



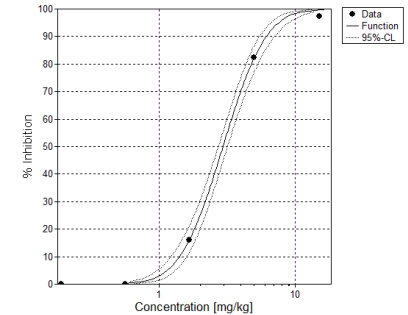
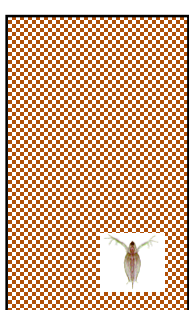
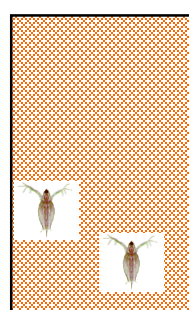
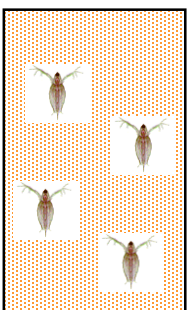
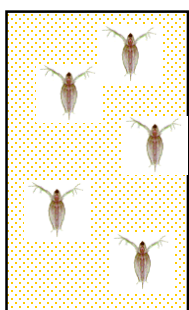
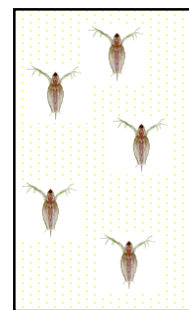
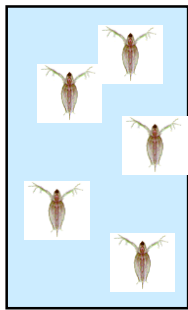
Prinzip ökotoxikologischer Tests

Kontrolle
(Wasser)

Lösung mit Testsubstanz



2 Tage



→ Ec_x
(Konzentration
mit x% Effekt,
z.B. 50%)

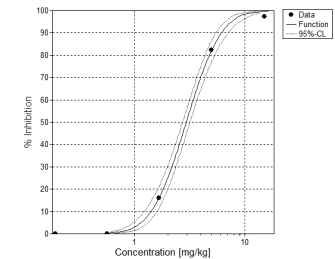
→ NOEC
(no effect
concentration)



Gefährdungsabschätzung von Chemikalien in der Umwelt

- Generell: standardisiertes Vorgehen (worst case)

- Lösliche Chemikalie + Testmedium + Testorganismus



→ Konzentration-Effekt-Beziehung: EC_x-Werte

- Abbaubare Chemikalien: signifikante Metabolitenbildung
→ Untersuchung der Metaboliten

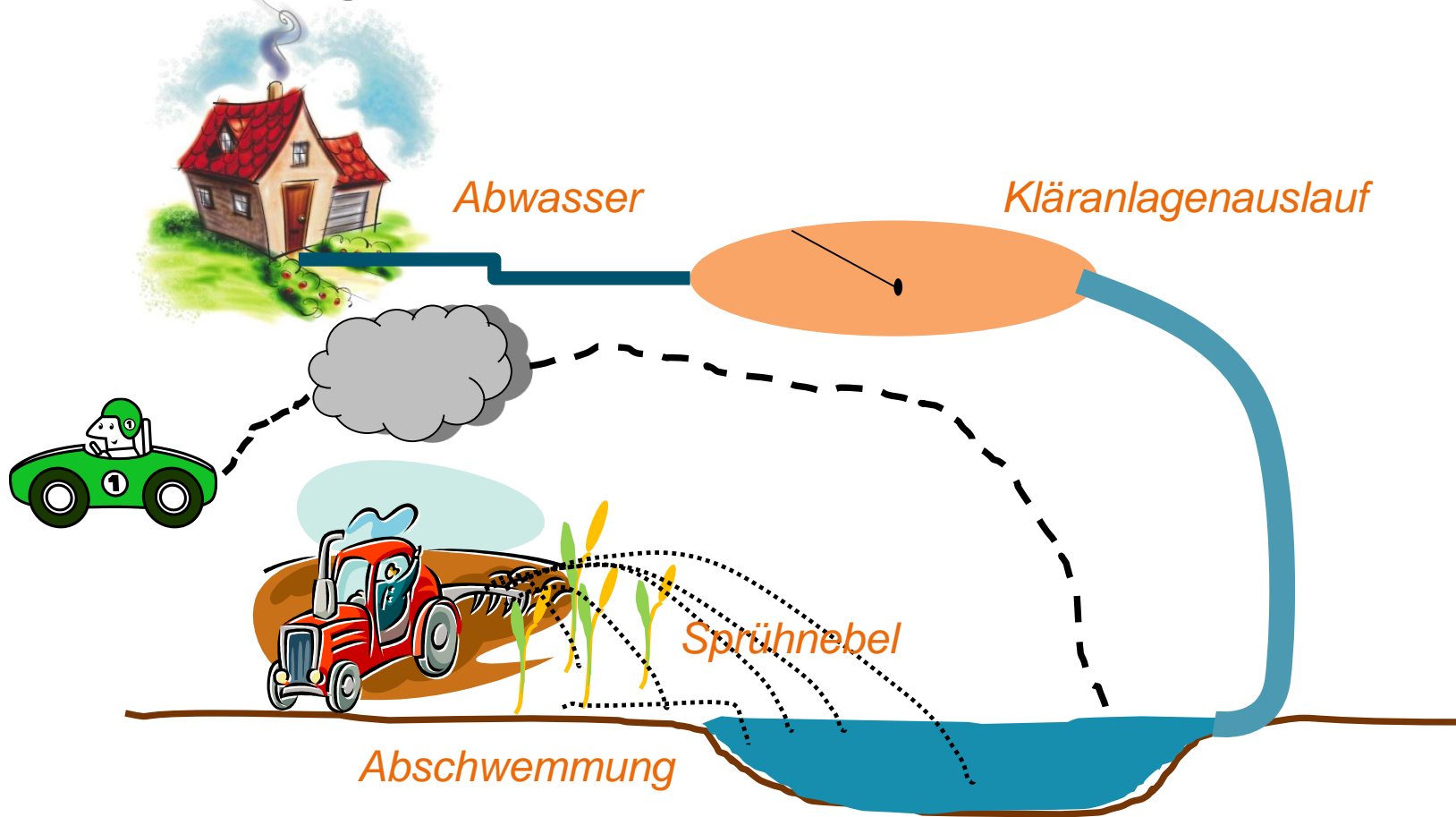
- NM:

- Umgebungsmedium beeinflusst Verhalten und Wirkung (worst-case bei NM)
- Transformation routinemäßig nicht berücksichtigt (Messmethoden! Modifikation von Größe, Oberfläche, Coating)

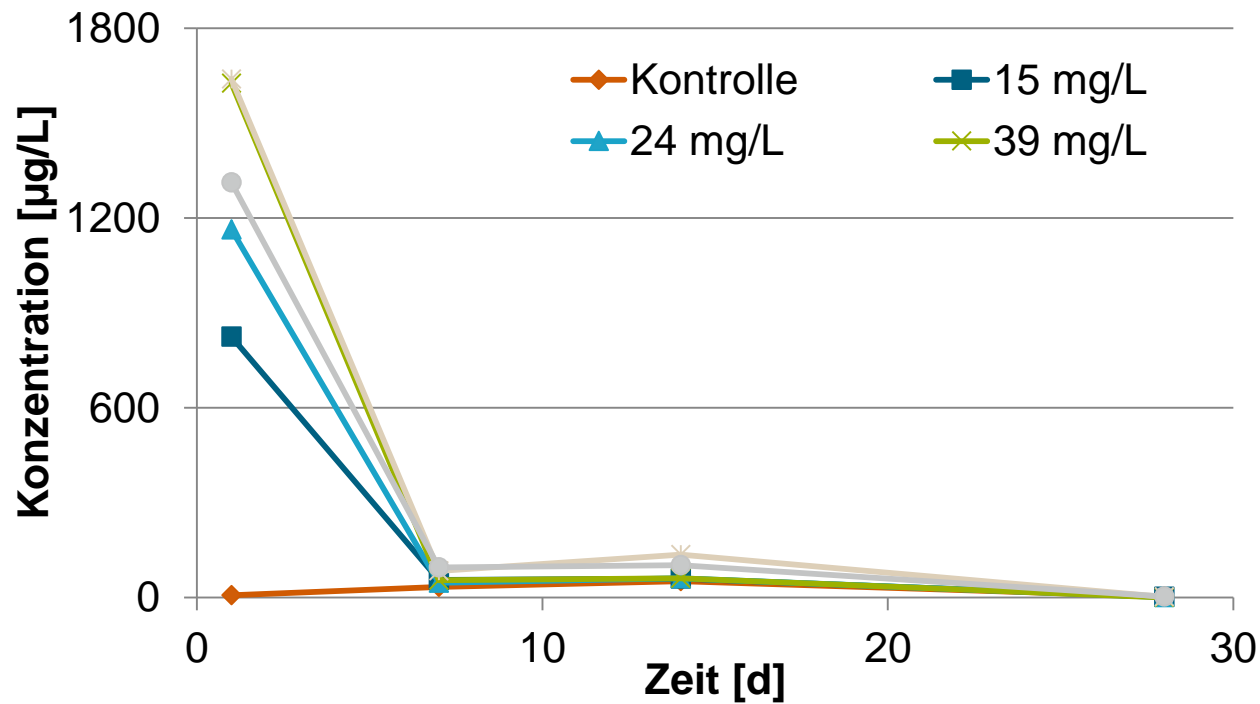
→ „Nachbesserung“ notwendig?



Wege von Nanomaterialien ins Wasser in Abhängigkeit der Nutzung

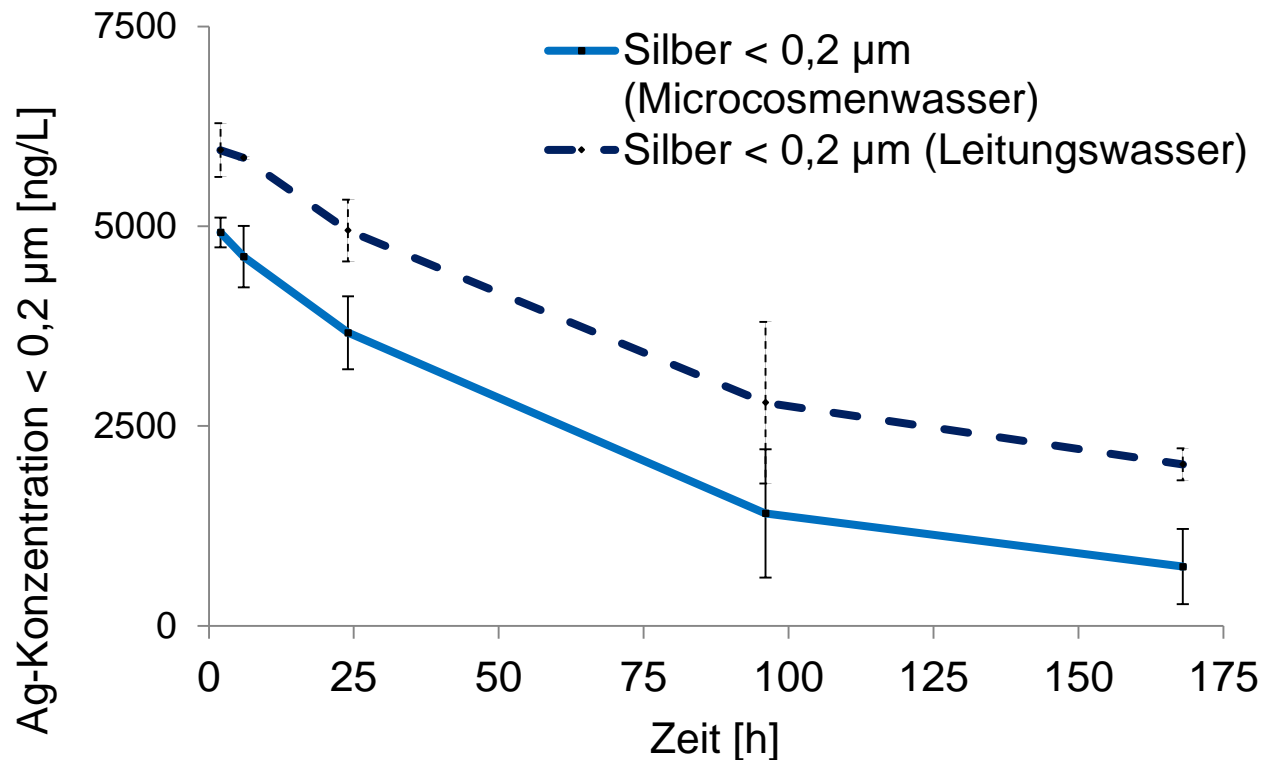


Verhalten von TiO₂-NM (P25) im Wasser



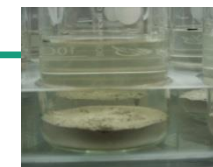
- Wasser – Sediment System
- Rasche Sedimentation

Verhalten von gelöstem Ag aus NM im Wasser



Wasmuth, noch unveröffentlicht

- Gelöster Anteil im Medium abhängig von Medium
- Differenz zu Gesamtkonzentration [$10 \mu g/L$; $50 \mu g$]: Agglomeration / Sedimentation
- Sediment, 2 mm: $0,34 \mu g/g$; 20 mm Tiefe: $0,13 \mu g/g$



Ökotoxizität im Sediment

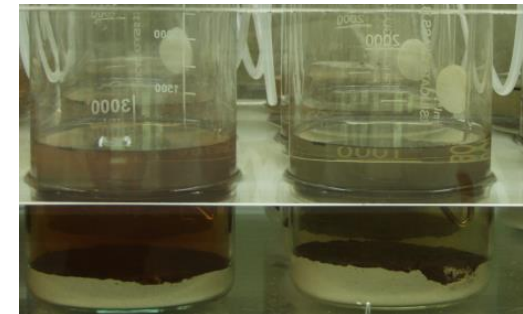
■ Toxizität für Sedimentorganismen

■ Ag-NM-300K:

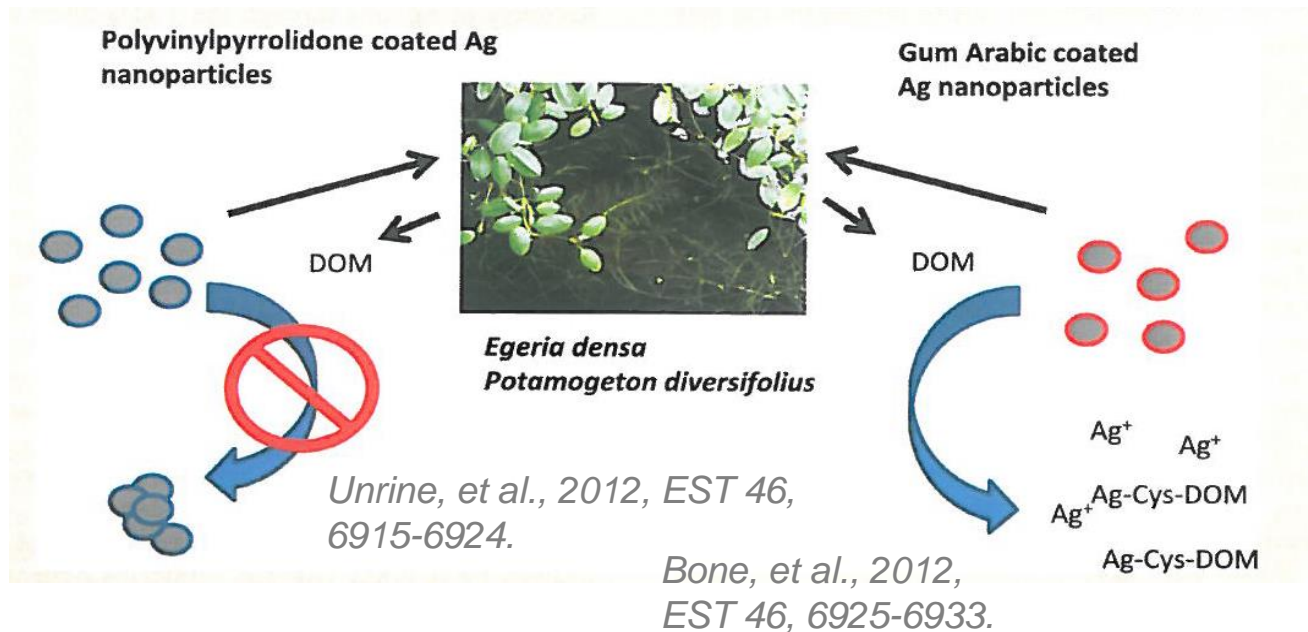
Chironomiden: EC_{50} 2,2 mg/L \approx 5,9 mg/kg Gesamtsediment \approx 59 mg/kg Sediment (obere 2 mm)
(Regenwurm: EC_{50} 80 mg/kg)

→ Hinweis:

Bezugsgröße für Sedimentorganismen ist festzulegen.



Interaktion von Ag-NM mit / durch Organismen (I)



■ Organismen/DOM - Transformation

■ Wechselwirkung von DOM und Coating

GA-Ag: 5-14 % Oxide

22-28 % assoziiert mit Thiolen

PVP-Ag: Stabilisierung als Einzelpartikel

➔ **Hinweis:** Vorsicht bei Übertragung von Ergebnissen (Coating)

Interaktion von Ag-NM mit / durch Organismen (II)

- Organismen/DOM – Ökotoxizität

- Bone, et al., 2012
 - Abhängigkeit von Organismus (Zebraquarienfisch, Daphnien), NM, und Umgebung

Tendenz:

Wasser

≥ Wasser + Sediment

> Wasser + Pflanzen

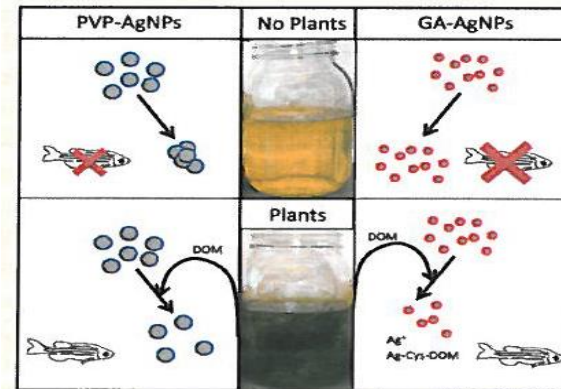
≥ Wasser + Sediment + Pflanzen

- EU-Projekt Marina

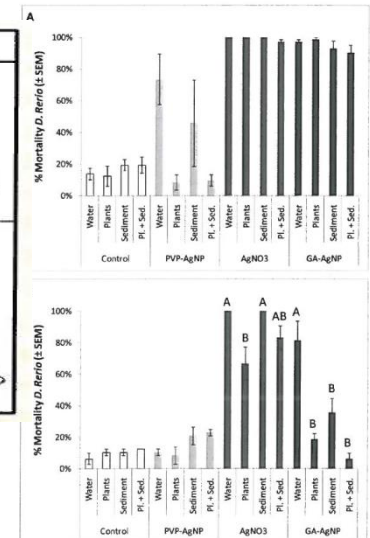
- Zugabe von Huminsäuren modifiziert Ökotoxizität (Fische, Daphnien, Algen; verschiedene NM-Typen)

→ Hinweis:

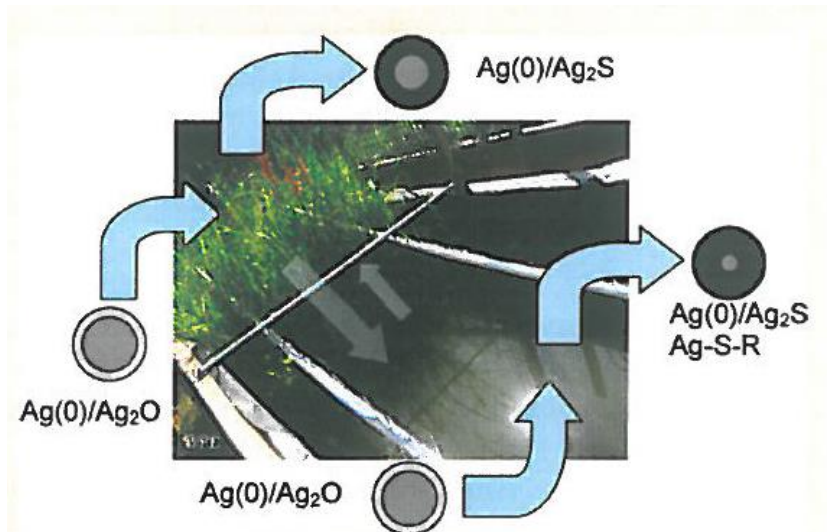
Mineralmedium nach OECD TG = worst-case Testung trotz Agglomeration



Bone, et al., 2012, EST 46, 6925-6933.



Interaktion von Ag-NM mit / durch Organismen (III)



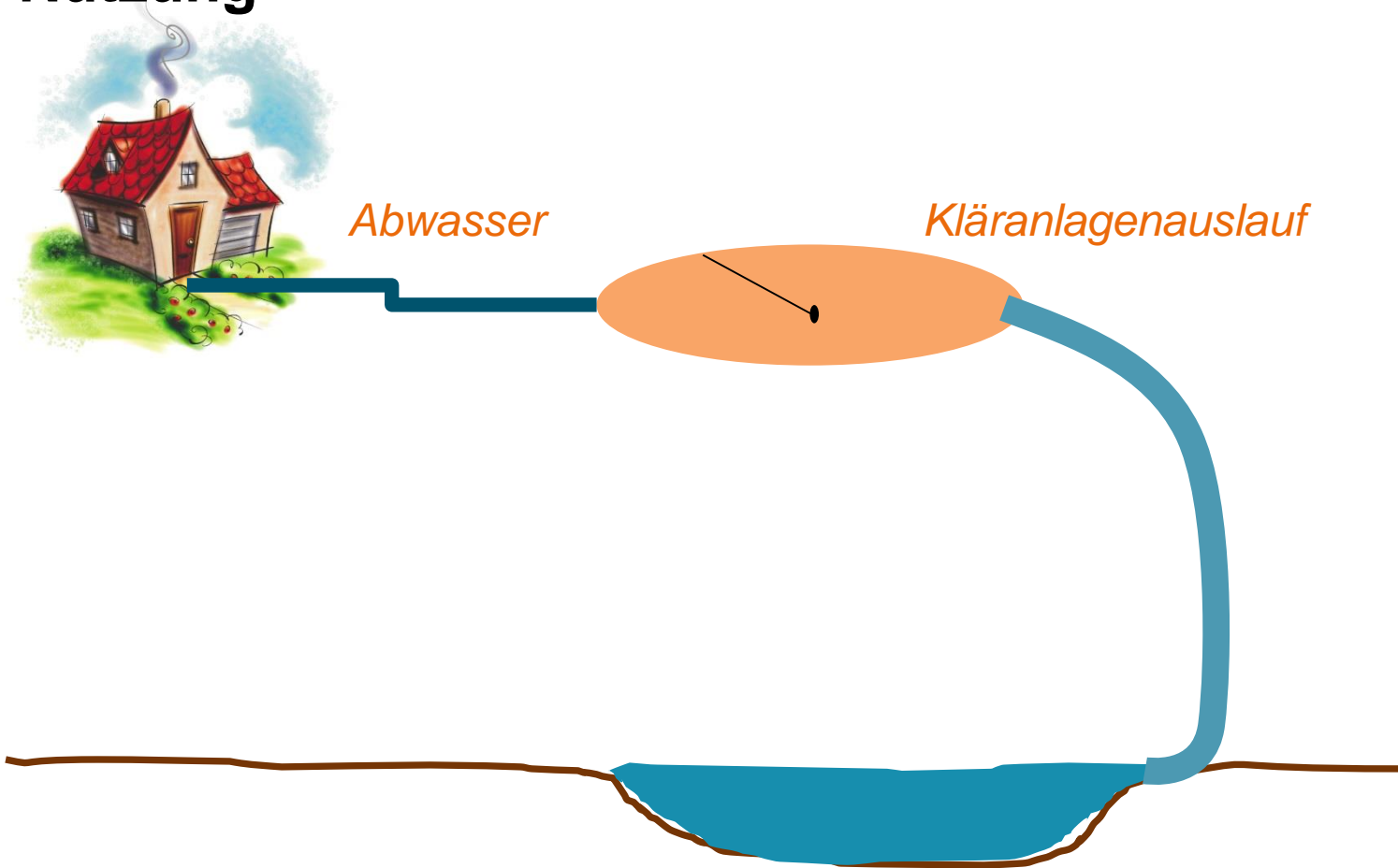
Lowry, et al., 2012, EST 46, 7027-7036.

■ Transformation, Akkumulation

- Ag^0 in Sediment \rightarrow Ag_2S (55 %), Ag-sulfhydryl-Verbindungen (27 %)
- Keine vollständige Transformation, selbst nach 18 Monaten (\neq Erwartung)
- Ag-NM bleiben bioverfügbar (Akkumulation: Pflanzen, Fische, Chironomiden), selbst bei teilweiser Sulfidierung und niedriger Konzentration in der Wasserphase.

→ **Hinweis:** Langzeitstudien geben wertvolle Zusatzinformationen

Wege von Nanomaterialien ins Wasser in Abhängigkeit der Nutzung



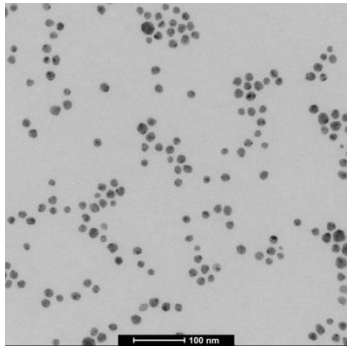
Simulation des Kläranlagenprozesses

- Modellkläranlagen
 - OECD 303a
(entwickelt um den Abbau leicht löslicher organischer Chemikalien zu betrachten)
 - Klärschlamm: örtliche Kläranlage
 - Kontinuierlicher Einlauf (synthetisches Abwasser) und Auslauf
 - analog reale Anlage:
 - Denitrifikationsstufe, Belüftungsbecken, Absetzbecken
 - Verweildauer (6 h)



Nanomaterial

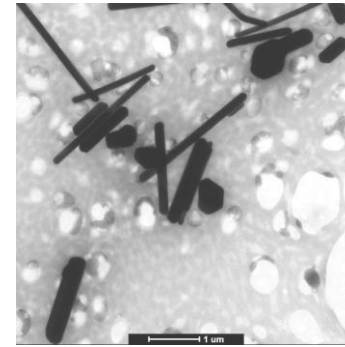
■ Nanosilber (OECD Sponsorship Programme)



*TEM: Coda Cerva,
Brussels*

■ NM-300K

- Rund: $\text{\O} \sim 15 \text{ nm}$

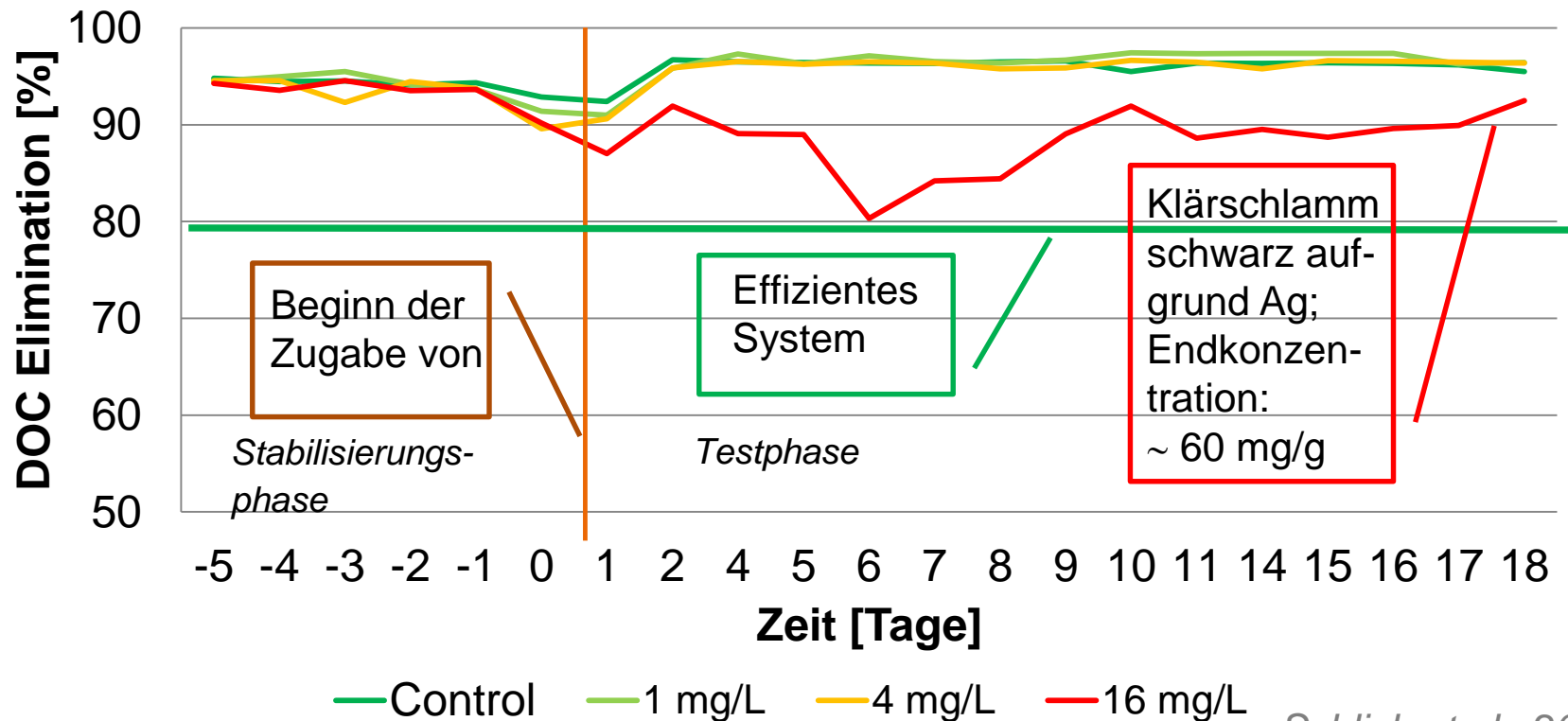


■ NM-302

- Stäbchenförmig:
 $\text{\O} : 100 - 200 \text{ nm}$
Länge: 5-10 μm

Ergebnisse – Verbleib/Wirkung von nAg in Kläranlagen

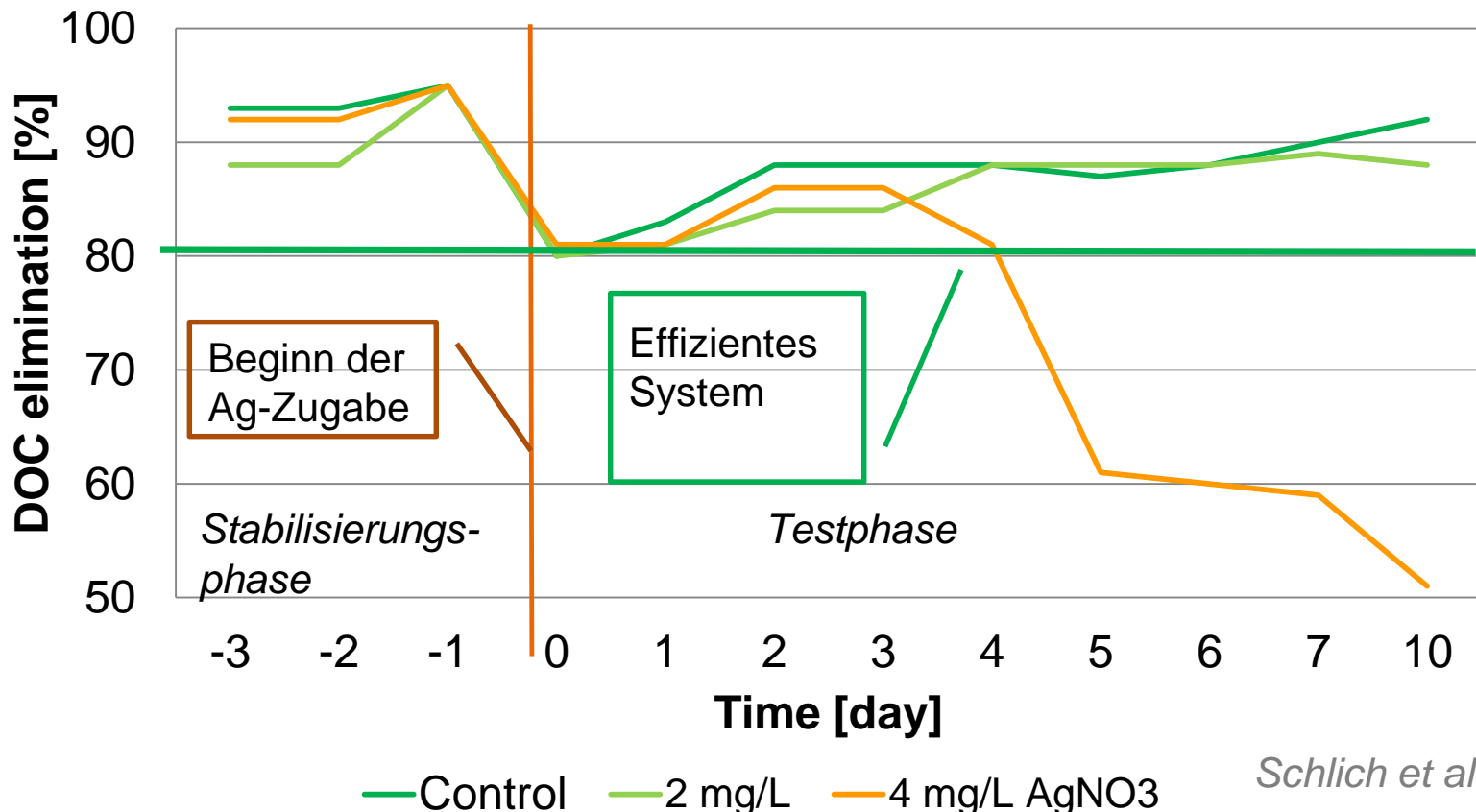
- Kontinuierlicher Eintrag von nano-Ag: 0,04 – 16 mg/L
- Sorption an Klärschlamm 0,04 – 4 mg/L: ~ 90 %
16 mg/L: 39 – 64 %
- NM-300K und NM-302: keine Hemmung des Kohlenstoffabbaus



Schlich et al., 2013

I. Fate/effect of Ag in sewage treatment plants

- Ag (AgNO_3): > 90 % Sorption an Klärschlamm (0.4 – 2 mg/L)
- Ag (AgNO_3): 4 mg/L: 57 – 99 %
- Hemmung des Kohlenstoffabbaus durch AgNO_3 (4 mg/L)

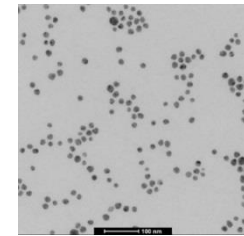


Zusammenfassung: Modelkläranlagen

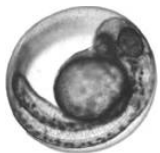
- Hohe Sorptionskapazität von Klärschlamm für Ag-NM
- Stabile Abbauaktivität von Klärschlamm in Gegenwart von ungecoateten Ag-NM
- Veränderte Zusammensetzung der Mikroflora im Klärschlamm

Ergebnisse – Toxizität des Auslaufs für Fischembryos

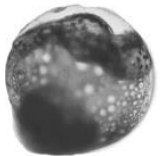
Entwicklung von Fischembryonen	EC50 (48 hpf)
Ag-NM in Mineralmedium	1,09 mg/L
Ag-NM + Kontrollauslauf	2,08 mg/L
Auslauf mit Ag-NM	0,14 mg/L



Hinweis auf ähnliche Resultate mit *Hyallela azteca*



Control



0,87 mg/L



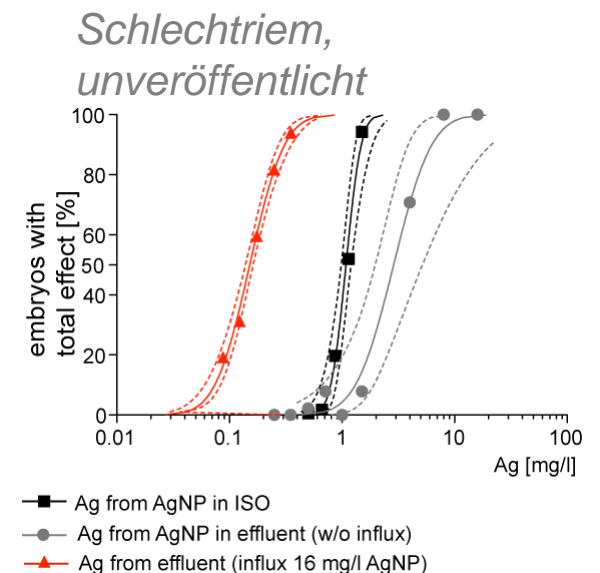
1,5 mg/L

■ Effekte von NM-300K:

- Kleinere Embryos, kleinere Dottersäcke
- Entwicklungsverzögerung
- Agglomeration im Eilumen

→ Hinweis:

kein direkter Rückschluss aus Konzentration im Wasser auf Gefährdung (Risikoabschätzung PEC / PNEC)



Muth-Köhne et al., 2013

Boden + Klärschlamm – NM-302: Potentielle Ammonium-

EC50

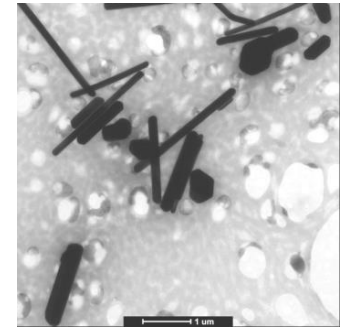
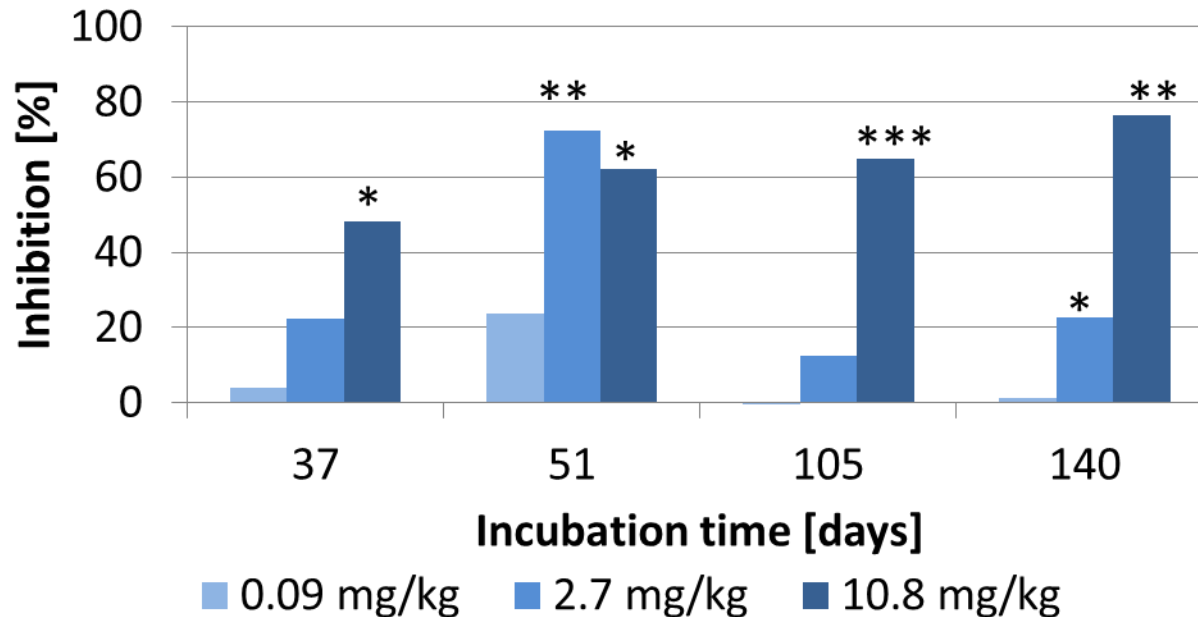
ISO 15685)

Ag-NM in Boden: 28 d

17,1 mg/kg

Klärschlamm mit Ag + Boden: 140 d

5,5 mg/kg



→ Hinweis:

auch Ergebnisse aus Bodenuntersuchungen deuten auf eine Veränderung der NM hin

*Kraas ,
unveröffentlicht*

Zusammenfassung / Schlussfolgerung

- NM unterliegen Transformation in Umwelt
- Differenzierung zwischen Kurzzeit- und Langzeitaussagen für die pristine NM
 - Kurzeitaussage (keine Transformation): Beschreibung intrinsischer Eigenschaften; herkömmliche Vorgehensweise zur Chemikalienbewertung scheint geeignet
 - Langzeitaussage:
Berücksichtigung der Veränderung von NM
Transformationsprodukte: z.B. Größe, Oberflächenmodifikation, Agglomerationsverhalten, chemische Verbindungen (bei Ionen)
- ➔ Transformationsprodukte, ihre Abhängigkeiten und ihre Folgen sind zu verstehen und bei Gefährdungsabschätzung und zu berücksichtigen.
- ➔ Pragmatische Lösung ist noch zu etablieren: basierend auf Verständnis – Modellierung, ...